

**Von kleinen Monomeren mit orthogonalen Bindungsstellen
zu Metallo-supramolekularen Polymeren**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

vorgelegt von

Gerd Alexander Ralf Gröger

geboren in Bamberg

Institut für Organische Chemie

der

Universität Duisburg-Essen

2012

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 2006 bis März 2012 in den Instituten für Organische Chemie der Universitäten Würzburg und Duisburg–Essen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Carsten Schmuck angefertigt.

Ich erkläre hiermit des Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als der von mir bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe. Ich erkläre hiermit, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt beziehungsweise die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Essen, März 2012

.....
Gerd Gröger

Gutachter: Prof. Dr. Carsten Schmuck
Prof. Dr. Thomas Schrader

Vorsitzender: Prof. Dr. Stefan Rumann

Tag der Disputation: 06.09.2012

DANKSAGUNG

Zunächst möchte ich Herrn **PROF. DR. CARSTEN SCHMUCK** für die Möglichkeit danken, diese Arbeit in seinem Arbeitskreis durchführen zu dürfen. Deine freundliche Betreuung, das in mich gelegte Vertrauen und deine immer offenstehende Tür haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Nicht zu vergessen die von dir, besonders in schwierigen Momenten, erhaltene Unterstützung und deine große Geduld erleichterten mir die Fertigstellung dieser Arbeit. Herzlichen Dank für das Interessante und spannende Thema der supramolekularen Polymere.

Desweiteren gilt mein Dank unseren Kooperationspartnern Frau **PROF. DR. FRANZISKA GRÖHN** (Universität Erlangen-Nürnberg) und **DR. CHRISTIAN RUTHARD** für die Durchführung der DLS- und SANS-Experimente und die anschließende hilfreiche Diskussion der Ergebnisse. Herrn **PROF. DR. CHRISTOPH SCHALLEY** (FU Berlin) und Herrn **DR. HENRIK WINKLER** danke ich für die massenspektrometrischen Untersuchungen der Polymere, sowie Herrn **PROF DR. MARKUS ALBRECHT** (RWTH Aachen) und **THOMAS ABEL** für die Zurverfügungstellung der Catechol- und Hydroxychinolinliganden. Bei **DR. WOLFGANG MEYER-ZAIKA**, **DR. VLADIMIR STEPANENKO** (Universität Würzburg) und **DR. CHRISTOPH BÖTTCHER** (FU Berlin) bedanke ich mich für die Aufnahmen der TEM-, AFM- und Kryo-TEM Bilder. Den Herren **MANFRED ZÄHRES** und **WILHELM SICKING** danke ich für ihre tatkräftige Hilfe und Unterstützung bei den DOSY Messungen und Kraftfeldrechnungen.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens danke ich Herrn **PROF. DR THOMAS SCHRADER**.

Zum Gelingen und Fertigstellung dieser Arbeit haben weitere zahlreiche Personen beigetragen, die ich hier leider aus Platzgründen nicht alle erwähnen kann. Vielen Dank an alle Angestellten der Verwaltung, den analytischen Abteilungen, F- und Vertiefungspraktikanten sowie an alle, die irgendwann mit mir im Arbeitskreis gearbeitet haben.

Ein großer Dank auch an **DIPL. CHEM. ING. VERONIKA FUCHS** und **KATHRIN GRÖGER** für die kritische Durchsicht meines Manuskripts.

Allen Arbeitskreismitgliedern möchte ich für die freundliche Aufnahme und stetige Hilfsbereitschaft danken. Hierbei gilt mein Dank besonders **DR. UWE MACHON**, **CHRISTINE**

CANGEMI, MATTHIAS FLEISCHER und **JOHANNES HOFMANN**, mit euch haben meine Frau und ich viele schöne und lustige Stunden erlebt. Ihr habt mich nicht nur unterstützt, sondern wart auch in schwierigen Momenten für uns da.

Bedanken möchte ich mich außerdem bei all meinen Freunden, die mich während der gesamten Zeit unterstützt haben. Danke für die gemeinsam verbrachte Zeit.

Ganz besonderer Dank gebührt meinen Eltern, **PIA** und **GERD**, meinem Bruder **SEBASTIAN** und meinen Großeltern, ohne deren Hilfe und Ermutigungen meine Ausbildung nicht möglich gewesen wäre. Danke, dass ihr immer für mich da wart und mir die Möglichkeit gegeben habt meine Wünsche zu erfüllen.

Schließlich bedanke ich mich bei meiner Frau **KATHRIN**, die mich mit ihrer liebevollen und geduldigen Art durch die Doktorarbeit begleitet hat. Schön, dass es dich gibt.

Denn was wir erkennen, ist immer nur ein Teil des Ganzen,
und die Eingebungen, die wir haben,
enthüllen ebenfalls nur einen Teil des Ganzen.
Eines Tages aber wird das sichtbar werden, was vollkommen ist.
Dann wird alles Unvollkommene ein Ende haben.
Jetzt sehen wir alles nur wie in einem Spiegel und wie in rätselhaften Bildern;
dann aber werden wir Gott von Angesicht zu Angesicht sehen.
Wenn ich jetzt etwas erkenne, erkenne ich immer nur einen Teil des Ganzen;
dann aber werde ich alles so kennen, wie Gott mich jetzt schon kennt.

*1. Korinther 13, 9-12
(Neue Genfer Übersetzung)*

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung.....	1
2. Supramolekulare Polymere.....	6
2.1 Klassifizierungsmöglichkeiten supramolekularer Hauptkettenpolymere.....	7
2.1.1 Unterscheidung an Hand der Struktur der Monomere.....	8
2.1.2 Unterscheidung an Hand der Art der nicht kovalenten Wechselwirkung der Monomere.....	9
2.1.3 Unterscheidung an Hand des Polymerisationsmechanismus.....	25
3. Aufgabenstellung.....	31
3.1 Ein neues lineares Metallo-supramolekulares Polymer.....	34
3.2 Neue netzförmige Metallo-supramolekulare Polymere.....	35
3.3 Konzepte für neue polymere Nanoarchitekturen.....	36
3.3.1 Bausteine für Y-förmige Monomere.....	37
3.3.2 Bausteine für heterotopische Monomere mit Chromophoren.....	38
3.3.3 Monomere für Metallo-supramolekulare Polymere mit interessanten geometrischen Strukturen und photophysikalischen Eigenschaften.....	39
4. Durchführung und Diskussion.....	40
4.1 Ein reversibles lineares Metallo-supramolekulares Polymer mit orthogonalen Bindungsstellen.....	40
4.1.1 Darstellung der Vorstufe 50 und dessen Eisenkomplex 51	41
4.1.2 Analyse des Komplexierungsverhalten der Vorstufe 50 mittels physikalisch-chemischer Methoden.....	42
4.1.3 Die Darstellung des linearen Zielpolymers 26	47
4.1.4 Die Analyse und Charakterisierung des Zielpolymers 26 mittels physikalisch-chemischer Methoden.....	52
4.2 Bausteine für ein reversibles verzweigtes Metallo-supramolekulares Polymer 33 mit orthogonalen Bindungsstellen.....	95
4.2.1 Die Synthese der Liganden 34 und 35	97

4.2.2	Der Syntheseversuch des geschützten Zielmonomers 37	101
4.2.3	Darstellung des geschützten Monomers 38 und dessen Eisen(II)komplex 61	103
4.2.4	Analyse des Komplexierungsverhaltens von Vorstufe 38 mittels physikalisch-chemischer Methoden.....	104
4.2.5	Die Darstellung des verzweigten Metallo-supramolekularen Polymers 33 und dessen Analyse mittels physikalisch-chemischer Methoden.....	108
4.3	Bausteine für neue supramolekulare Nanoarchitekturen.....	117
4.3.1	Bausteine für Y-förmige Monomere.....	118
4.3.2	Bausteine für heteroditopische Monomere mit Oligophenyl- und Perylen-Chromophoren.....	125
4.3.3	Bausteine für heteroditopische Monomere mit Catechol- Hydroxy-chinolinliganden.....	137
5.	Zusammenfassung.....	142
5.1	Ein neues lineares Metallo-supramolekulares Polymer 26	143
5.2	Bausteine für ein reversibles verzweigtes Metallo-supramolekulares Polymer 33 mit orthogonalen Bindungsstellen.....	147
5.3	Bausteine für neue supramolekulare Nanoarchitekturen.....	150
5.3.1	Bausteine für Y-förmige Monomere.....	150
5.3.2	Bausteine für heteroditopische Monomere mit Oligophenyl- und Perylenchromophoren.....	151
5.3.3	Bausteine für heteroditopische Monomere mit Catechol- und Hydroxy-chinolinliganden.....	152
6.	Summary.....	154
6.1	A new linear metallo-supramolecular polymer 26	154
6.2	Building blocks for a reversible branched metallo-supramolecular polymer 33 with orthogonal binding sites	159
6.3	Building blocks for supramolecular nanoarchitectures.....	161
6.3.1	Building Blocks for Y-shaped monomers.....	161
6.3.2	Building Blocks for heteroditopic monomers with oligophenylene and perylene chromophores.....	163
6.3.2	Building Blocks for heteroditopic monomers with catechol- and hydroxyquinoline ligands.....	164

7. Experimentalteil.....	165
7.1 Allgemeine Arbeits- und Analysemethoden.....	165
7.2 Die Darstellung des linearen Metallo-supramolekularen Polymers 26	168
7.3 Die Darstellung und Darstellungsversuche der verzweigten Metallo-supramolekularen Polymere 32 und 33	178
7.4 Bausteine für die Y-förmige Monomere.....	192
7.5 Bausteine für heteroditopische Monomere mit Oligophenyl- und Perylen-Chromophoren.....	195
7.6 Bausteine für heteroditopische Monomere mit Catechol- und Hydroxy-chinolinliganden.....	205
8. Anhang.....	210
8.1 Zusätzliche Angaben und Daten zu den durchgeführten Messungen.....	210
8.1.1 Daten zum linearen Metallo-supramolekularen Polymer 26	210
8.1.2 Daten zu den Bausteinen des verzweigten Metallo-supramolekularen Polymers 33	223
8.1.3 Daten zu den Bausteinen für Y-förmige Monomere.....	224
8.2 Literaturverzeichnis.....	226
8.4 Abkürzungsverzeichnis.....	234
8.5 Publikationsliste.....	237
8.6 Lebenslauf.....	239

1. EINLEITUNG

In unserem alltäglichen Leben steigt ständig der Bedarf als auch die Anforderungen an innovativen Materialien und Werkstoffen. Zu diesen Anforderungen zählen nicht nur Rentabilität, Belastbarkeit oder längere Beständigkeit, sondern auch neue Materialfunktionalitäten wie Selbstheilung oder steuerbare Eigenschaften (z.B. durch pH-Wert, Lösemittel oder Temperatur).^[1-5] Um diese bestehenden Herausforderungen zu bewältigen, ist Grundlagenforschung in die verschiedensten Richtungen hilfreich und notwendig.^[1]

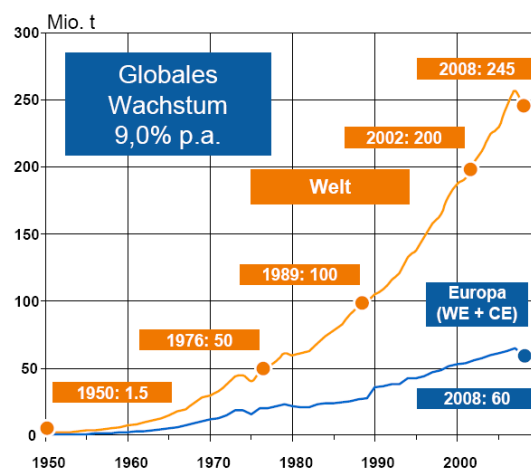


Abb. 1.1 Der steigende Bedarf des Weltverbrauchs von Kunststoffen.^[2] Copyright Plastics Europe. Reproduced with permission.

Einen wichtigen Beitrag zur Bewältigung zukünftiger Anwendungen könnten supramolekulare Polymere liefern.^[6-13] Sie werden aus kleinen monomeren Einheiten aufgebaut, die sich vor allem in Lösung spontan durch zwischenmolekulare Kräfte zu komplexeren Strukturen (Molekülverbund) selbst assoziieren.^[14-18]

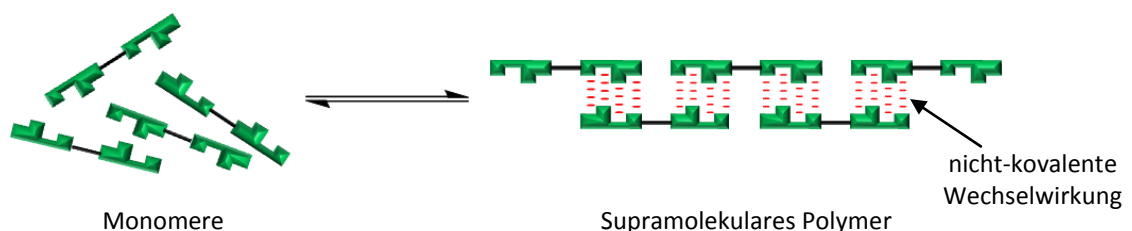


Abb. 1.2 Schema der reversiblen Selbstassoziation eines supramolekularen Polymers.

Diese nicht-kovalenten Wechselwirkungen (wie z.B. H-Brücke oder van-der-Waals-Kräfte) sind zwar im Einzelnen betrachtet größtenteils schwächer als kovalente Bindungen, können aber als kollektiv eine vergleichbare Stabilität erzielen.^[12,19-26] Der Hauptunterschied gegenüber klassischen kovalent gebundenen Polymeren besteht also in der Art der Verknüpfung der Monomere und der daraus resultierenden neuen Eigenschaften (z.B. Selbstheilung oder niedrige Schmelzviskositäten).^[6,15,27,28]

Obwohl das Forschungsgebiet der supramolekularen Polymere mit ca. 20 Jahren noch recht jung ist, ist schon jetzt das große Potential und die Anwendungsbreite für die Materialwissenschaften klar erkennbar. So gibt es bereits Anwendungen und Möglichkeiten für die Kunststoff-, Beschichtungs- und Elektronikindustrie oder die Kosmetik- und Körperpflege-Branche.^[7,29-35] Aber auch in der Biomedizin z.B. als Wirkstoffträger oder im Bereich der Solartechnik und organische Leuchtdioden (OLEDs) könnten solche Nanomaterialien von großem Interesse sein.^[6,36-41]

Die supramolekulare Chemie im Allgemeinen beschäftigt sich mit intermolekularen Wechselwirkungen.^[15,42] Diese sekundären Kräfte ermöglichen es durch gezieltes Design der Monomere neue supramolekulare Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften oder besonderen Funktionalitäten zu erschaffen, die das einzelne Molekül nicht besessen hat, beispielsweise molekular-photonische Funktionen.^[6,7] Sie sind somit auch die Ursache für die mechanischen Eigenschaften der supramolekularen Polymere. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die supramolekulare Polymerisation gezielt durch externe Stimuli (z.B. Temperatur, pH-Wert, Lösemittel, Konzentration des Monomers) reversibel beeinflussbar ist und sich damit gleichzeitig das makroskopische Verhalten des ganzen Systems steuern lässt (z.B. Viskosität oder mechanische Stabilität).^[13,16] So hat die Reversibilität der nicht kovalenten Wechselwirkungen zur Folge, dass sich ein supramolekulares Polymer immer nahe seines thermodynamischen Gleichgewichtszustandes befindet und folglich mittels Reorganisation der Monomere die Eigenschaft der Selbstheilung besitzt. Dadurch kommt es bei der Generierung solcher „intelligenten“ Systeme zu weniger Fehlstellungen bzw. Defekten in der molekularen Struktur verglichen mit kinetisch kontrollierten Polymerisationen.^[18,28,43]

Eine entscheidende Hürde zur Darstellung stabiler supramolekularer Polymere liegt in der häufig geringen Stärke einzelner nicht-kovalenten Bindungen, insbesondere wenn die Aggregation auf den im Bereich der supramolekularen Chemie oft verwendeten H-Brücken beruht.^[44-47] Diese sind zwar hochgradig richtungsabhängig, was natürlich von Vorteil ist, da die Bindungen gezielt nur in eine Richtung aufgebaut werden und Wechselwirkungen in andern Richtungen minimiert werden. Allerdings sind reine H-Brückenbindungsmotive nur in relativ unpolaren organischen Lösemitteln stabil (z.B. Chloroform oder Acetonitril). Der Nachteil reiner H-Brücken-gebundener Aggregate ist ganz klar die fehlende Stabilität in polarer Lösung wie DMSO, Methanol oder gar Wasser.^[48-49] Je polarer das umgebende Medium ist, desto schwächer werden H-Brücken. Die Ursache liegt in der zunehmenden konkurrierenden Solvatisierung von Donor und Akzeptorstellen durch Lösemittelmoleküle.^[23] In solchen polaren Medien sind diese rein H-Brücken-gebundenen supramolekularen Polymere nicht stabil.

Um dieses Problem zu umgehen und damit Bindungssysteme zu generieren, die auch in polarem Medium eine starke Selbstassoziation zeigen, ist die Kombination von verschiedenen nicht-kovalenten Bindungsstellen in einem Bindungsmotiv vorteilhaft. So wurden hydrophobe Wechselwirkungen oder aromatische Stapelwechselwirkungen, die gerade in polarer Lösung besonders stark sind, mit H-Brücken kombiniert. Allerdings sind diese Wechselwirkungen (hydrophobe- und π - π -WW) nur bedingt selektiv und gerichtet. Das erschwert wiederum die gezielte Darstellung von supramolekularen Nanoarchitekturen. Zusätzlich führen sowohl ausgeprägte aromatische Bindungsmotive als auch hydrophobe Wechselwirkungen meistens zu einer unzureichenden Löslichkeit in polaren Medien, was wiederum durch aufwendige Synthese durch Einführen von Löslichkeitsfördernden Gruppen behoben werden muss.^[48,50-52]

Einen vielversprechenden Ansatz bietet die Verwendung von Metall-Ligand-Wechselwirkungen als Bindungsstellen für supramolekulare Polymere.^[53-55] Zum einen sind sie durch die Zugabe von konkurrierenden Liganden reversibel beeinflussbar und zeigen zum anderen auch in polaren Medien häufig eine Stabilität, die mit kovalenten Bindungen vergleichbar ist.^[25,53] Ein weiterer Vorteil ist die oftmals erhöhte Löslichkeit in polaren

Medien, die durch den ionische Charakter der Metallkoordination gewährleistet wird.^[56,57] Solche Koordinationspolymere können zudem interessante photo-physikalische Eigenschaften besitzen, z.B. mittels Energie- und Elektronentransferprozesse Lichtquanten effektiv zu sammeln.^[58-60] Aus diesen Gründen sind in den letzten Jahren vermehrt Metallopolymere entwickelt worden.

Ein weitere Möglichkeit sind ionische Wechselwirkungen, die ebenfalls stabile Assoziate in polaren Lösemitteln ausbilden können.^[48,49,61] Ein speziell von *Schmuck et al.* entwickeltes Guanidiniocarbonylpyrrol-Carboxylat-Zwitterion **1** ist hierfür gut geeignet und ist Ausgangspunkt aller in dieser Arbeit durchgeführten Projekte. Dieses selbstkomplementäre Zwitterion bildet sehr stabile Dimere sowohl in Wasser ($K_{\text{dim}} = 170 \text{ M}^{-1}$) als auch in DMSO ($K_{\text{dim}} > 10^9 \text{ M}^{-1}$) aus. Die hohe Stabilität entsteht durch ein komplementäres Netzwerk von zwei Ionenpaaren und multiplen H-Brücken.^[62-65] Es ist bereits gelungen, einige stabile Nanoarchitekturen mit diesem Zwitterion und dessen Derivaten darzustellen.^[66-71]

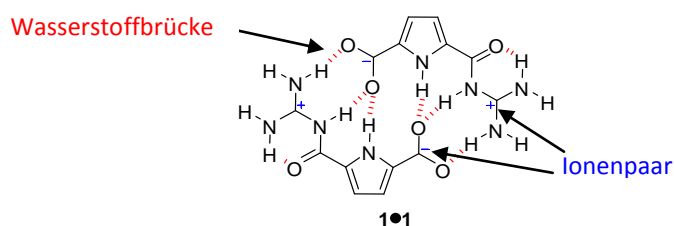


Abb. 1.3 Die Dimerisierung des selbstkomplementären Zwitterions **1**.

Eine Kombination dieses Zwitterions mit einem Metallkomplexierenden Liganden zu einem bifunktionalen Monomer könnte zu einer neuen vielversprechenden Klasse von Metallo-supramolekularen Polymeren führen, die auch in polaren Medien stabil sind. Ziel dieser Doktorarbeit ist es, solch ein orthogonal schaltbares Polymer darzustellen und seine Eigenschaften zu untersuchen.

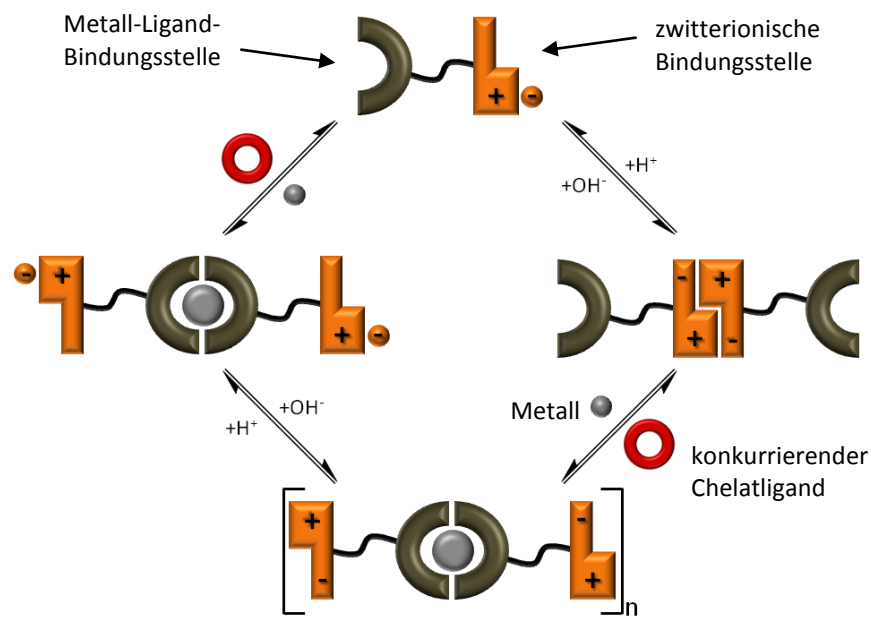


Abb. 1.4 Schematische Darstellung eines orthogonal schaltbaren supramolekularen Polymers.

Ausgehend vom Monomer mit zwei orthogonalen Bindestellen sollte es durch externe Signale (pH-Wert, Metall) möglich sein, kontrolliert die einzelnen Assoziate (Monomer, Dimer und Polymer) und deren Eigenschaften (z.B. Viskosität) zu beeinflussen. Die Untersuchung dieser intermolekularen Strukturen sollte tiefere Einblicke in das grundlegende Prinzip der Selbstorganisation von Molekülen ermöglichen und neue Erkenntnisse zur Speicherung und Weitergabe von Informationen auf molekularer Ebene liefern.

2. SUPRAMOLEKULARE POLYMERE

In den letzten zehn Jahren gab es viele gute Veröffentlichungen und Übersichtsartikel über supramolekulare Polymere, was das Potenzial und die mögliche Bedeutung dieser Materialien für zukünftige Anwendungen unterstreicht.^[6-8,13,14,16,17,22,23] Diese Publikationen machen aber auch deutlich, dass es immer schwieriger wird, alle Aspekte zu diesem Thema zu erfassen, deshalb werden in diesem Kapitel an Hand von ausgewählten Beispielen verschiedene Klassifizierungsmöglichkeiten von supramolekularen Polymeren vorgestellt. Insbesondere werden die dahinterstehenden Ideen, die ersten Erfolge und auch bestehende Herausforderungen diskutiert. Der Begriff „supramolekulare Polymere“ beschreibt im Allgemeinen solche Polymere, die aus sich wiederholenden Einheiten aufgebaut sind und von nicht-kovalenten Bindungen zusammengehalten werden.^[9]

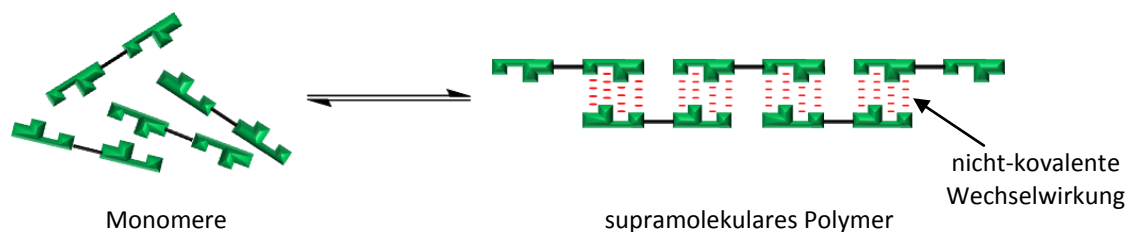


Abb. 2.1 Schema der reversiblen Selbstassoziation eines supramolekularen Polymers.

Zunächst wird eine Unterscheidung zwischen supramolekularen Hauptketten- und Nebenkettenpolymeren vorgenommen. Sind die Anfangs- und Endgruppen der monomeren Einheiten mit komplementären Bindungstellen funktionalisiert, bildet sich daraus ein supramolekulares Hauptkettenpolymer. Wenn hingegen das Rückgrat eines kovalent gebundenen Polymer mit sich selbst erkennenden Einheiten funktionalisiert wird, spricht man von einem supramolekularen Nebenkettenpolymer.^[8]

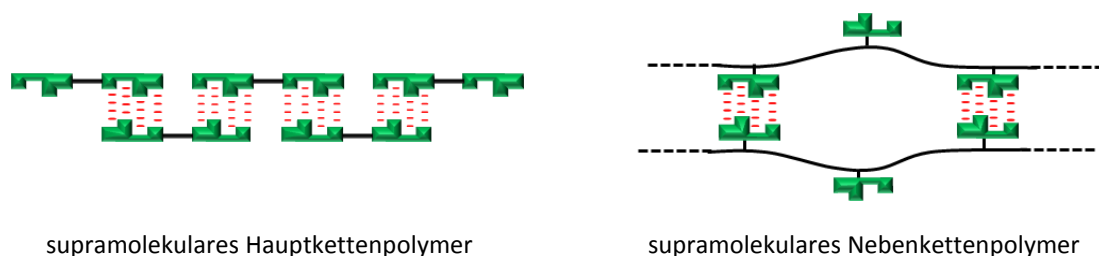


Abb. 2.2 Schematischer Vergleich von supramolekularen Hauptketten- und Nebenkettenpolymeren.

Im folgendem werden hauptsächlich nur lineare Hauptkettenpolymere diskutiert, da diese Schwerpunkt dieser Doktorarbeit sind. Für verzweigte Haupt- und Nebenkettenpolymere sei auf Veröffentlichungen von *Weck et al.*, *Tew et al.* oder *Rotello et al.* verwiesen.^[72-75]

2.1 KLASSIFIZIERUNGSMÖGLICHKEITEN SUPRAMOLEKULARER HAUPTKETTENPOLYMERE

Als erste Möglichkeit zur Klassifizierung supramolekularer Hauptkettenpolymere dient der strukturelle Aufbau der Monomere. So kann z.B. zwischen selbstkomplementären oder heterokomplementären Monomeren unterschieden werden. Als eine weitere Möglichkeit ist es durchaus sinnvoll, eine Einteilung nach der Art der zwischenmolekularen Wechselwirkung vorzunehmen, da diese Kräfte es ja erst überhaupt ermöglichen, supramolekulare Materialien darzustellen. Als letzte Klassifizierungsmöglichkeit dient die Veränderung der Gibbschen freien Energie während der Umwandlung der einzelnen Monomere hin zum vollständigen Polymer. Hier erfolgt also eine Einteilung unter thermodynamischen Aspekten an Hand des Polymerisationsmechanismus.^[76,77]

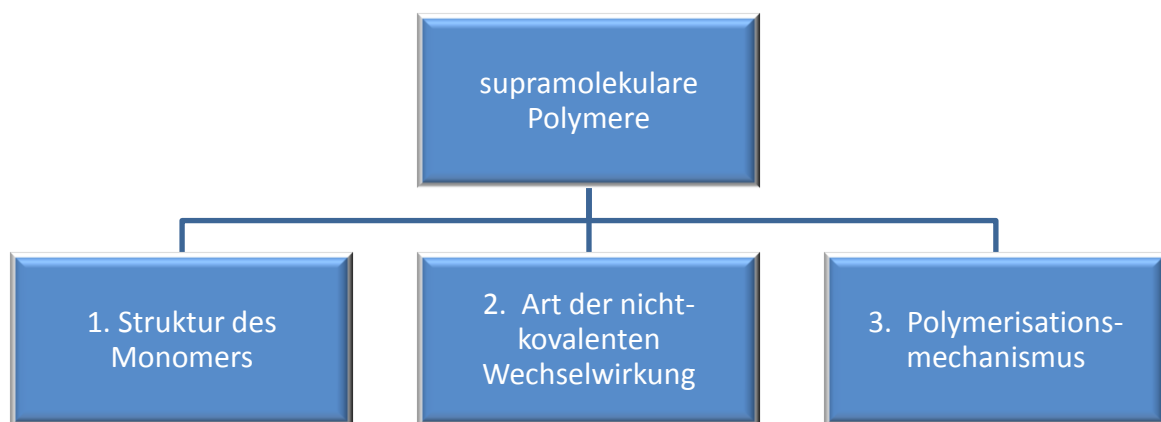


Abb. 2.3 Klassifizierungsmöglichkeiten von supramolekularen Polymeren.

Im folgendem werden alle drei Klassifizierungsmöglichkeiten diskutiert, wobei der Schwerpunkt auf der Einteilung nach der Art der Wechselwirkung liegt, da die zwischenmolekulare Kräfte ein entscheidender Faktor bei der Konstruktion von stabilen Architekturen in polaren Lösemitteln einnehmen.

2.1.1 Unterscheidung an Hand der Struktur der Monomere

Wichtig für den Aufbau eines supramolekularen Polymers ist die Komplementarität der Bindungsstellen im Monomer. Die Struktur dieser Bausteine hat Einfluss auf die spätere Geometrie der Polymere (z.B. linear oder netzförmig). Hier werden generell zwei Typen von Monomere unterschieden. Die der selbstkomplementären Monomere und der heterokomplementären Monomere (Abb. 2.4). Die Gruppe der selbstkomplementären Monomere kennzeichnet sich dadurch, dass ein Polymer immer nur aus einer Sorte von sich selbst erkennenden Monomeren besteht. Diese können an der Anzahl identischer Bindungsstellen weiter unterschieden werden. Die einfachste Form ist ein bifunktionelles Molekül, was zweimal die gleiche Bindungsstelle aufweist (a). Es gibt aber auch unsymmetrische Monomere, die zwei verschiedene aber komplementäre Bindestellen aufweisen (b). Der Vorteil selbstkomplementärer Monomere ist folglich, dass zur Polymerisation kein bestimmtes stöchiometrisches Verhältnis notwendig ist.

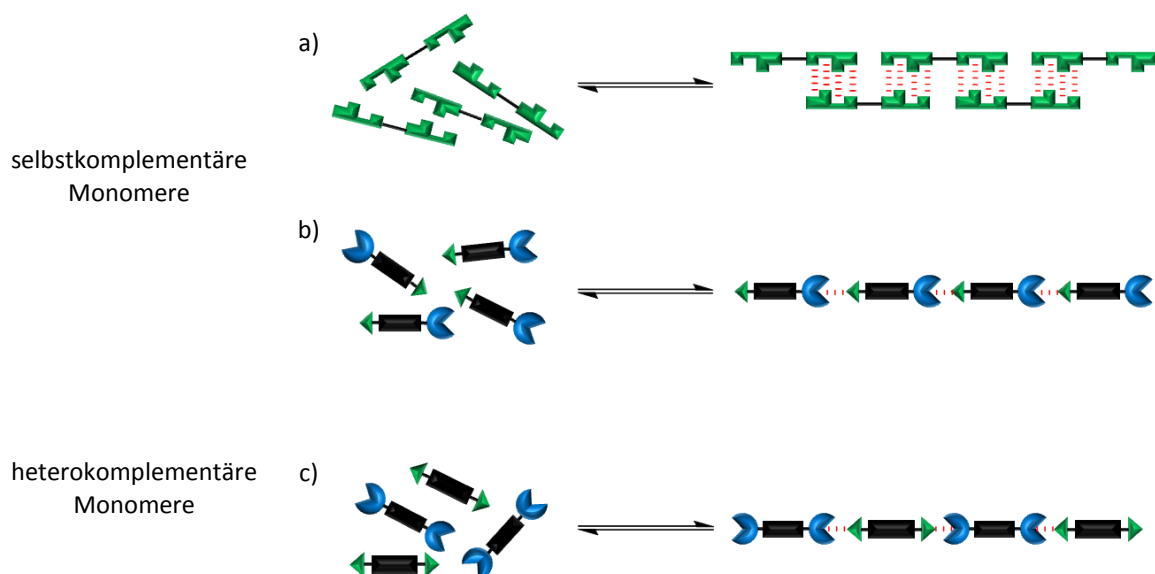


Abb. 2.4 Unterscheidung supramolekularer Polymere an Hand der Monomerstruktur; a) ein Bindungsmotiv mit zwei identischen Bindungsstellen, b) ein Bindungsmotiv mit zwei unterschiedlichen Bindungsstellen, c) zwei unterschiedliche Bindungsmotive mit jeweils identischen Bindungsstellen.

Bei heterokomplementären Monomeren hingegen sind immer mehrere unterschiedliche Bindungsmotive zur Polymerisation notwendig. Was aber wiederum die gezielte Darstellung von Co- oder Multipolymeren erleichtert. Die einfachsten Vertreter dieser Gruppe sind zwei komplementäre bifunktionelle Monomere mit jeweils identischen Bindungsstellen (c).^[76,77]

Sowohl in der Gruppe der selbstkomplementären Monomeren als auch der heterokomplementären Monomere ist eine weitere Einteilung an Hand der Anzahl der Bindungsstellen oder Bindungsmotiven möglich. Diese rein strukturelle Einteilung erfasst natürlich keine Materialeigenschaften wie Polymerisationsgrad oder Lebensdauer der Polymerketten, deshalb ist eine weitere Klassifizierung an Hand der Art der nicht kovalenten Wechselwirkung sinnvoll.

2.1.2 Unterscheidung an Hand der Art der nicht kovalenten Wechselwirkung der Monomere

Die Stärke der nicht kovalenten Wechselwirkung ist eine bestimmende Größe bei der Darstellung von supramolekularen Polymeren. Die Bindungskonstante zwischen den Monomeren und deren Konzentration in Lösung stehen im direkten Zusammenhang zum Polymerisationsgrad. Eine grafische Darstellung berechnet aus einem theoretischen Modell für bifunktionelle Monomere beschreibt diesen Zusammenhang gut. Zur Berechnung wurde eine isodesmische Assoziations-Funktion verwendet.^[9,14] Die unterschiedlichen Mechanismen zur Polymerisation wie Ring-Ketten oder isodesmisch werden detaillierter im Kapitel 2.1.3 diskutiert.

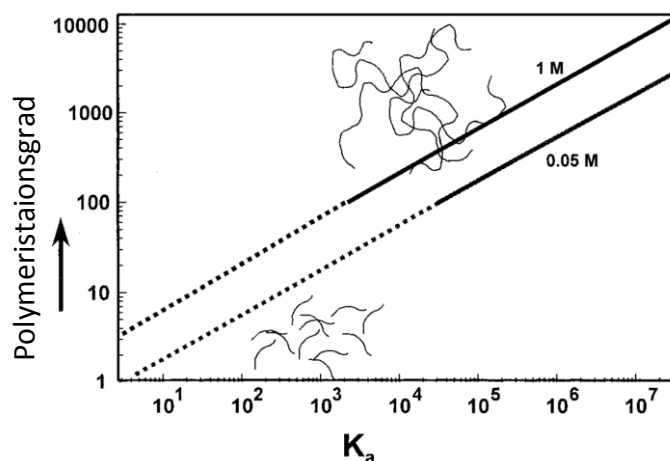


Abb. 2.5 Zusammenhang zwischen Polymerisationsgrad und Bindungskonstante (K_a) in Abhängigkeit der Monomerkonzentration. Reprinted with permission from Chem. Rev. **2001**, 101, 4071-4097. Copyright (2001) American Chemical Society.

Aus Abbildung 2.5 ist gut zu erkennen, dass je kleiner die Bindungskonstante wird, desto kleiner werden der Polymerisationsgrad und folglich auch das Molekulargewicht. Ebenfalls

wird deutlich, dass bei geringerer Monomerkonzentration eine höhere Bindungskonstante nötig ist, um einen hohen Polymerisationsgrad zu erreichen. Die supramolekulare Polymerisation ist damit sowohl von der Monomerkonzentration als auch von der Bindungskonstante abhängig. Die Art der sekundären Wechselwirkung hat Einfluss auf die Stabilität der Aggregation und damit auch auf die Bindungskonstante. Es ist daher sinnvoll, eine Unterscheidung der supramolekularen Polymere an Hand der nicht-kovalenten Wechselwirkung vorzunehmen. Für die folgenden Beispiele wurde eine Auswahl der sekundären Wechselwirkungen getroffen. Es werden solche Wechselwirkungen diskutiert, die für diese Arbeit von Relevanz sind. Für eine tiefergehende Diskussion sei auf gute Übersichtsartikel verwiesen.^[6,13,16,17,76]

Supramolekulare Polymere auf Basis von Wasserstoffbrückenbindungen

Obwohl Wasserstoffbrückenbindungen nicht die stärksten zwischenmolekularen Wechselwirkungen sind, eignen sie sich wegen ihrer Richtungsabhängigkeit besonders gut für die Darstellung von supramolekularen Polymeren.^[9,22,24,46,47] Allerdings reicht eine einzige H-Brücke zwischen zwei Monomeren nicht aus, um die nötige Stabilität für eine Polymerisierung zu gewährleisten. Um eine stabilere Assoziation zu ermöglichen, muss eine höhere Bindungsstärke erreicht werden. Deshalb wurden entsprechend dem Konzept der Kooperativität komplementäre Bindungsmotive entwickelt, die multiple H-Donoren (D) und -Akzeptoren (A) aufweisen. So führt das Zusammenspiel mehrerer H-Brücken in einem Bindungsmuster zwischen den Monomeren zu einem stabileren Molekülverbund.^[12,19,23,44,45,78]

Eines der ersten supramolekularen Polymere das auf Wasserstoffbrückenbindungen beruht wurde von *Lehn et al.* synthetisiert.^[79]

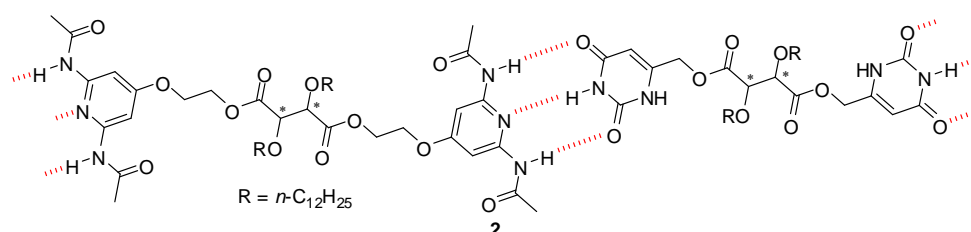


Abb. 2.6 Ausschnitt aus dem supramolekularen Polymer von Lehn.

Der erhaltene Flüssigkeitskristall **2** basiert auf einer Heteroassoziation von DAD-ADA-Bindungsmotiven mit einer Bindungskonstante von 10^3 M^{-1} in Chloroform.^[15,79]

Allerdings ist die Assoziationskonstante nicht nur von der Anzahl der H-Brücken und dem verwendeten Lösemittel abhängig, sondern auch von der relativen Abfolge der H-Donor und -Akzeptor Gruppen. So kommt es in multiplen Bindungsmustern neben den H-Brücken auch immer zu weiteren elektrostatischen anziehenden oder abstoßenden Wechselwirkungen. Dieser Effekt wurden von *Jørgensen* genauer betrachtet und ein hilfreiches theoretisches Modell daraus entwickelt was sich in der Praxis bestätigte.^[6,20,21,44,45] Betrachtet man z.B. Dimere, die auf drei H-Brücken beruhen, gibt es mit den Kombinationen DAD-ADA, DAA-ADD oder AAA-DDD drei verschiedenen Möglichkeiten, die H-Donor und -Akzeptorfunktionen anzuordnen. Für die Assoziationskonstante ist es entscheidend, welche Funktionen sich diagonal gegenüberstehen. Stehen sich A-D Funktionen diagonal gegenüber, kommt es durch zusätzliche attraktive Wechselwirkungen zur Stärkung der Bindung, umgekehrt kommt es somit bei gleichen, sich diagonal gegenüberstehenden Funktionen A-A oder D-D durch repulsive Wechselwirkungen zur Schwächung der Bindung. Daraus ergibt sich, dass AAA-DDD Dimere am stabilsten sind und DAD-ADA am schwächsten.

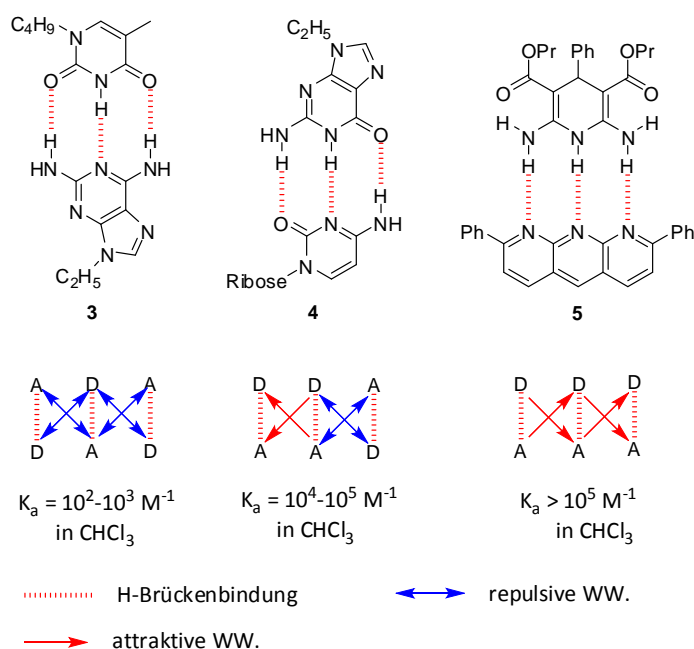


Abb. 2.7 Unterschiedliche Stabilitäten von Bindungsmotiven mit drei Donor-Akzeptorfunktionen

In der Folgezeit wurden bis heute eine Vielzahl von potentiellen multiplen H-Brücken Bindungsmotive entwickelt (z.B. von *Zimmermann, Corbin, Sessler, Whitesides*). Von Vorteil ist es, wenn solche Verbindungen synthetisch leicht zugänglich sind und eine gerade Anzahl von H-Brückenfunktionen besitzen.^[80-83] Denn nur bei einer geraden Anzahl von H-Brücken ist eine Selbstassoziation möglich. Bei ungerader Anzahl müssen immer zwei verschiedene heterokomplementäre Verbindungen synthetisiert werden.

Inzwischen werden außerordentlich häufig selbstkomplementäre Vier-Wasserstoffbrücken-Bindungsmotive zum Aufbau supramolekularer Polymere verwendet, die auch schon erfolgreich zu Materialien mit veränderbaren Eigenschaften geführt haben.^[9,14,23] Besonders ein von *Meijer et al.* eingeführtes Harnstoffpyrimidon (Hpy) **6** mit selbstkomplementären AADD-H-Brückenmuster hat sich bewährt. Dieses Bindungsmotiv ist in nur einer Umsetzung darstellbar und erreicht durch zusätzliche sekundäre Wechselwirkungen aus den diagonal gegenüberstehenden A-D Funktionen eine Stabilität von $K_a = 6 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}$ in Chloroform mit einer Lebensdauer von 170 ms.^[84,85]

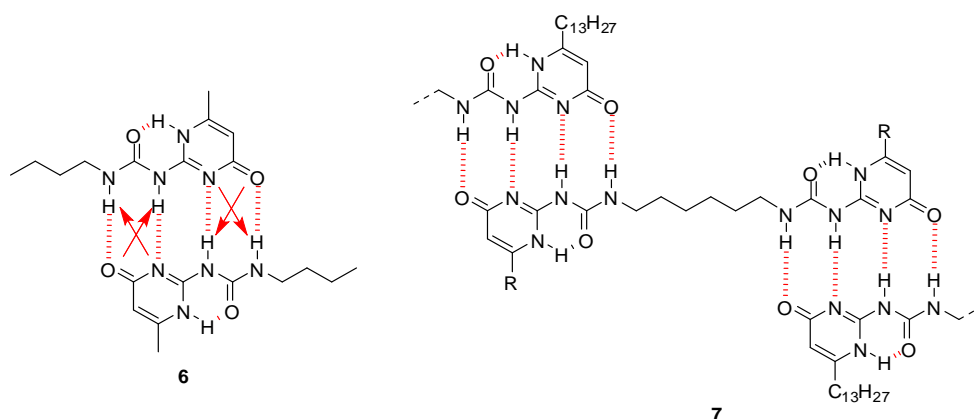


Abb. 2.8 Die Dimerisierung des HPy **6** Bindungsmotivs (links), Ausschnitt aus dem Homopolmyer **7** basierend auf dem HPy **6** (rechts).

Mit diesem HPy **6** konnte kleine bifunktionelle Janus-Monomere und das daraus resultierende supramolekulare Homopolymer **7** dargestellt werden. Es wurden Kettenlängen von bis zu 10^6 Dalton berechnet. Dieses Beispiel verdeutlicht sehr schön die besonderen Eigenschaften von supramolekularen Polymeren gegenüber klassischen kovalenten Polymeren. Die Aggregation ist Konzentrations- und Temperaturabhängig, dementsprechend nimmt die Viskosität einer Lösung der bifunktionellen Hpy-Monomere in Lösung mit

zunehmender Konzentration stark zu. Andererseits lässt sich die Aggregation durch Temperaturerhöhung wieder rückgängig machen, da bei hoher Temperatur die H-Brücken zwischen den Monomeren des Polymers geschwächt werden und die Lösung somit wieder flüssiger wird. Beim Abkühlen bilden sich die Polymere dann zurück und die Viskosität nimmt wieder zu.^[85]

Meijer und seine Mitarbeiter haben auch gezeigt, dass es möglich ist, Makromoleküle mit supramolekularen Bindungsmotiven zu funktionalisieren. So gelang die Anknüpfung des selbstkomplementären HPy Motivs an die Endgruppen mehrerer telecheler Makromoleküle wie Polyethylen/Butylen-Copolymeren **8**, Polysiloxanen, Polyestern, Polyethern oder Polycarbonaten.^[14,27] Diese Endgruppenmodifizierung führte zu einer extremen Veränderung der makroskopischen Eigenschaften der Polymere durch die zusätzliche nicht-kovalente Aggregation. War z.B. das unmodifizierte Copolymer **8** noch eine viskose Flüssigkeit, so wurde nach Einführung der selbst-assoziierenden Hpy-Kopfgruppe ein elastischer Feststoff **9** erhalten.^[27] Vor allem wurde es dadurch möglich, viele mechanischen Eigenschaften konventioneller Polymere mit den Eigenschaften von supramolekularen Polymeren (z.B. niedrige Schmelzviskositäten) zu kombinieren. Dieses Beispiel demonstriert auch den großen Anwendungsbereich von supramolekularen Polymeren.

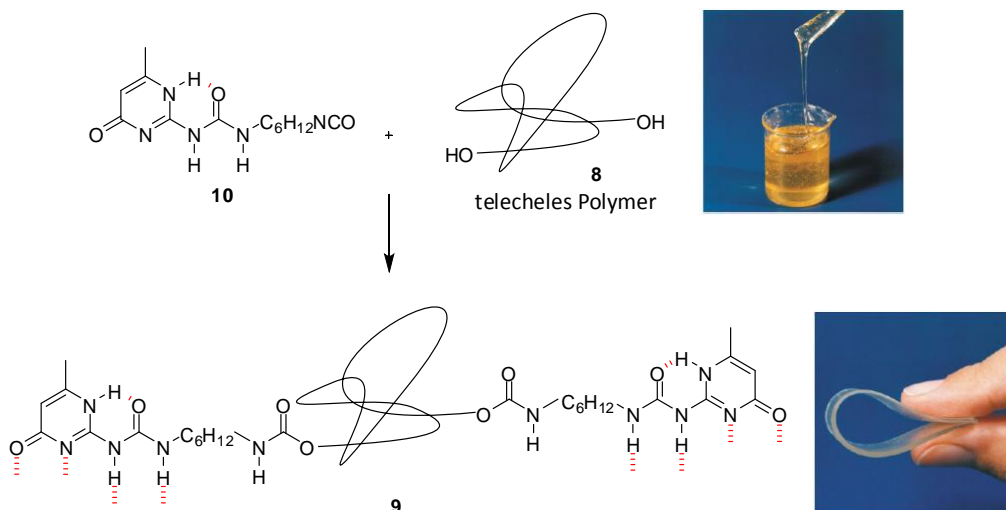


Abb. 2.9 Darstellung eines endgruppenmodifizierten telechelen Polymers **9** und die damit verbundenen Auswirkung auf das makroskopische Verhalten. Pictures are reproduced with permission from *Adv. Mater.* **2000**, 12, 874-878. Copyright 2000 John Wiley and Sons, Inc.

Die Reversibilität der nicht-kovalenten Wechselwirkung hat generell zur Folge, dass ein supramolekulares System sich immer nahe seinem thermodynamischen Gleichgewichtszustand befindet. Darum ist ein supramolekulares Polymer in der Lage, auf äußere Einflüsse zu reagieren und kann durch Reorganisation der Monomere d.h. durch Neuknüpfung der zwischenmolekularen Bindungen sich selbst heilen. Ein eindrucksvoller supramolekularer Gummi, der die Fähigkeit zur Selbstheilung sehr gut demonstriert, wurde in einer Forschergruppe unter der Leitung von *Ludwik Leibler* entwickelt.^[28,86]

Der Gummi besteht aus einer Mischung von Difettsäuren und Trifettsäuren, die nach Kondensation mit Diethylentriamin mit Harnstoff zur Reaktion gebracht werden. So entstand schließlich eine Mischung von verschiedenen Oligomeren, die jeweils komplementäre Gruppen zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen enthalten. Die Dehnbarkeit unter Belastung und anschließende Rückstellung ohne Belastung zeigen vergleichbare Elastizitätswerte wie in einem konventionellen Polymer.

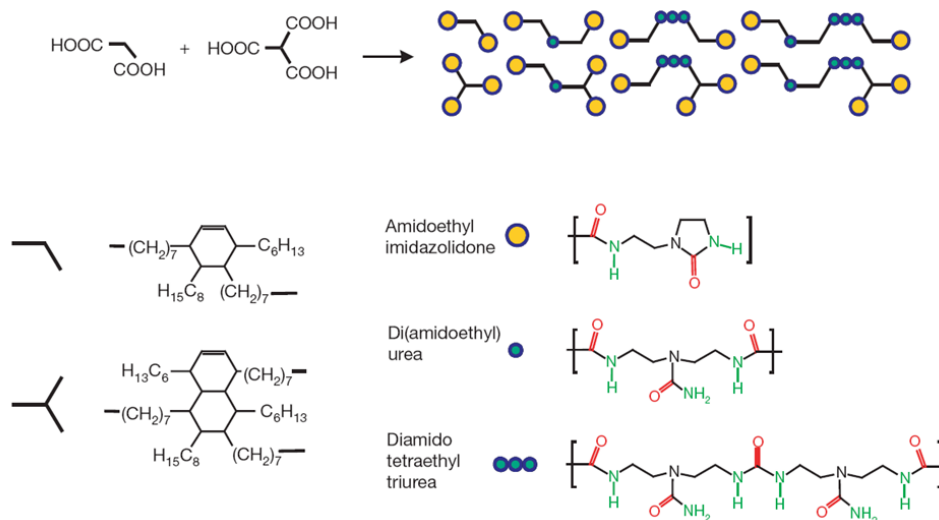


Abb. 2.10 Schematische Darstellung des Synthesewegs des supramolekularen Gummis. Reproduced with permission from *Nature* **2008**, 451, 977-980. Copyright 2008 Nature Publishing Group.

Im Gegensatz zu diesen Polymeren schließen sich im entwickelten supramolekularen Gummi schon bei Zimmertemperatur (20°C) eventuell aufgetretene Risse, wenn man die Rissflächen zeitnah wieder miteinander in Kontakt bringt. Die entstehende Narbe ist zwar nicht sichtbar aber neu entstehende Risse bilden sich wieder an derselben Stelle aus. Es konnte gezeigt werden, dass nach dem Riss auf beiden Oberflächen freie Bindungsstellen

existieren, die sich nicht im Gleichgewichtszustand mit ihren komplementären Bindungsstellen befinden. Nach Kontakt beider Flächen bilden sich die Wasserstoffbrückenbindungen wieder aus und heilen somit den Gummi. Die Stabilität und Belastbarkeit der geheilten Stelle ist von zwei Zeitfaktoren abhängig. Je länger die Zeit ist zwischen Riss und Kontakt, desto schlechter wird die mechanische Belastbarkeit, da die freien Bindungsstellen auf der Oberfläche auch intramolekular reagieren können und somit für die Heilung nicht mehr zur Verfügung stehen. Je länger die Zeit der Heilung ist, desto besser werden die mechanischen Werte. Schon nach einer Dauer von 15 Minuten wird eine Dehnbarkeit von 200 % erreicht und nach drei Stunden zeigt der Gummi die gleiche Stabilität wie vor dem Riss.

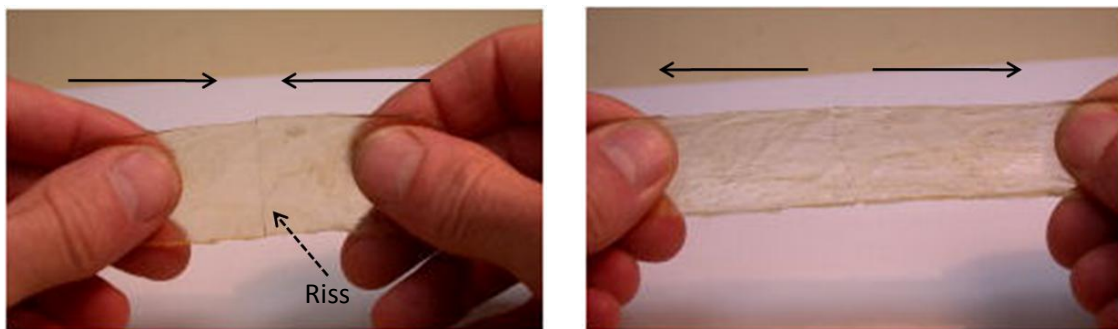


Abb. 2.11 Heilung des vorher zerrissenen Gummis (links), der Gummi erreicht nach der Heilung wieder die ursprüngliche Dehnbarkeit (rechts).^[87] Copyright Prof. Dr. Ludwik Leibler. Reproduced with permission.

Trotz der bereits diskutierten eindrucksvollen Beispielen gibt es in Lösung einen nicht zu vernachlässigen Nachteil von Wasserstoffbrücken zusammengehaltenen Architekturen. Diese erreichen nur in relativ unpolaren Medien wie Chloroform eine hohe Stabilität. In mehr polaren Medien wie Wasser oder DMSO erreichen sie nur eine geringe Bindungsstärke aufgrund der konkurrierenden Solvatisierung der Bindungsstellen mit Lösemittelmoleküle.

Um eine stabile Selbstassoziation in Wasser zu ermöglichen, ist es daher notwendig, andere nicht-kovalente Bindungsmotive wie Metall-Ligand-Koordination oder ionische Wechselwirkungen in die Monomere einzufügen.

Metallopolymere

Der Einsatz von Metall-Ligand Wechselwirkungen als Bindungstellen für supramolekulare Polymere bringt einige Vorteile mit sich. Diese Koordinationen besitzen auch in polaren Medien eine hohe Stabilität, die häufig vergleichbar ist mit kovalenten Bindungen, wobei die Löslichkeit der entstanden Metalloarchitekturen durch den ionischen Charakter der Metall-Ligand-Wechselwirkung gewährleistet bleibt.^[8,25,53] Die Reversibilität dieser Bindung kann trotz der hohen Stabilität z.B. durch die Zugabe von konkurrierenden Liganden oder häufig auch über die Temperatur beeinflusst werden.^[88,89] Für die Darstellung solcher Metallopolymere sind besonders Chelatliganden wie Terpyridin, Bipyridin oder Catechole interessant. Diese Liganden sind synthetisch leicht zugänglich und weisen hohe Komplexierungskonstanten mit einer Reihe von Übergangsmetallen wie Eisen(II), Ruthenium(II) oder Zink(II) auf.^[55,90-94] Über die Wahl des Metalls lassen sich die mikro- als auch die makroskopischen Eigenschaften wie photophysikalischen Eigenschaften oder das Fließverhalten des supramolekularen Polymers beeinflussen. So kann neben der Komplexierungsstärke auch die Stöchiometrie der Metallkoordination variiert werden.^[95-99] Durch Design passender Liganden und Variation des Metalls können Metallo-supramolekulare Strukturen genau definierter Geometrie wie Helikate, Ringe, Gitter und lineare oder sternförmige Koordinationspolymere konstruiert werden.^[55,100,101] So kann beispielsweise eine 2:1 (Ligand:Metall) Koordination zu linearen Metallopolymeren führen wohingegen eine 3:1 Koordination ein verzweigtes mehr netzförmiges Polymer ausbilden kann.^[54]

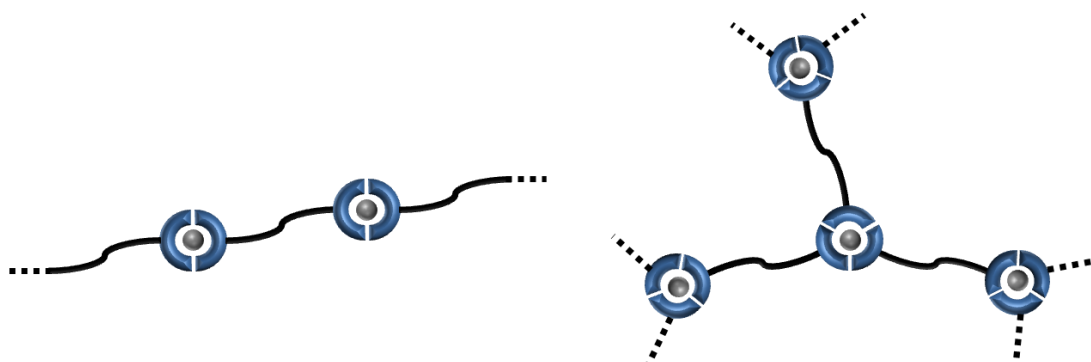


Abb. 2.12 Schematischer Vergleich von einem linearen Metallopolymer (2:1 Koordination, links) und einem verzweigten Metallopolymer (3:1 Koordination, rechts).

Interessante Beispiele für wasserlösliche Metallo-supramolekulare Oligomere bzw. Polymere stammen z.B. aus der Arbeitsgruppe von *Schubert*.^[56] Dieser hat eine Endgruppe von Polyethylenoxid verschiedener Kettenlängen mit einem Terpyridinliganden gekuppelt. Die so modifizierten Polymere **11** konnten dann Metall-vermittelt dimerisiert werden. Das Bemerkenswerte an diesem System ist zum einen die Wasserlöslichkeit bei einem hohem Molekulargewicht von bis zu 16500 g/mol und zum anderen die Möglichkeit, die Metallkomplexierung über die Einstellung des pH-Wertes zu steuern. So konnte gezeigt werden, dass bei pH = 1 und 13 einige metallhaltige Polymere (M = Fe, Co, Zn und Cd) reversibel dekomplexiert wurden. Für das entsprechende kupferhaltige Polymer wurde nur eine langsame Dekomplexierung bei niedrigen pH-Werten beobachtet. Analoge Polymere mit Ruthenium und Nickel reagierten dagegen völlig unempfindlich auf Veränderungen des pH-Wertes. Dies unterstreicht wie signifikant die Wahl des Metalls die physikalischen Eigenschaften der gebildeten Metallo-supramolekularen Aggregate beeinflussen kann.

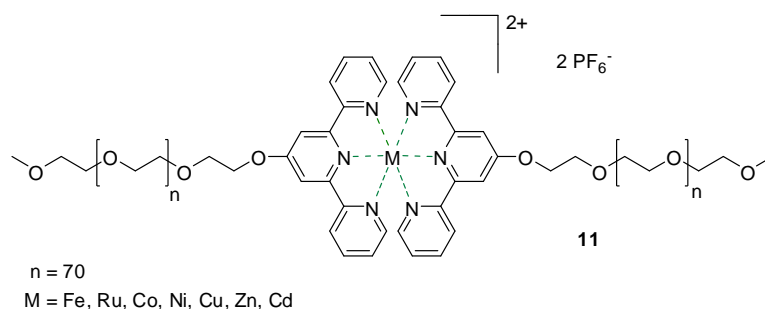


Abb. 2.13 Wasserlösliche Blockpolymere auf Terpyridinbasis.

Wird ein Polyethylenglycol an beiden Kettenenden mit einem Terpyridinliganden versehen, erhält man durch Zugabe eines Metalls supramolekulare Polymere **12**, wobei das Ausmaß der Polymerisation entscheidend vom Verhältnis Metall:Ligand abhängt.^[102-104] So erhielten *Schubert et al.* ein Material, dass als dünner, flexibler Film beschrieben wird. AFM-Experimente zeigten zudem eine lamellenartige Anordnung der Polymerketten.

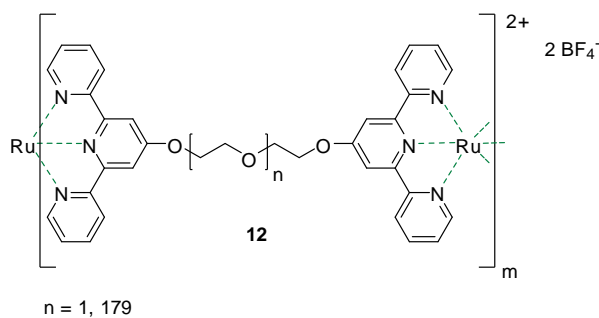


Abb. 2.14 Bifunktionelles supramolekulare Homopolymer **12** auf Terpyridinbasis.

Dieser Ansatz wurde in der Arbeitsgruppe von *Würthner* erweitert. Dort wurde zwischen zwei Phenylsubstituierte Terpyridinen ein starres Perylenbisimid-Chromophor eingebaut.^[60,105] Durchgeführte Diffusionsmessungen und AFM Aufnahmen zeigten, dass nach Metallzugabe lineare Polymere erhalten wurden, die sich auf einer negativ geladenen Oberfläche zu einer gleichmäßigen Monoschicht ausrichten. Solche dünnen Schichten organischer Farbstoffe sind interessant für organische Leuchtdioden.

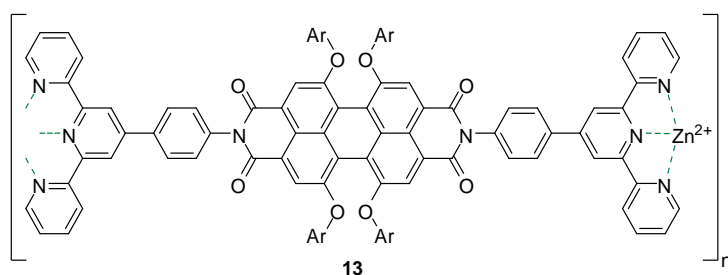


Abb. 2.15 Supramolekulares Homopolymer **13** mit einem Perylenbisimid-Chromophor funktionalisiert.

Kürzlich stellte *Lehn* eine spannende Klasse von neuen Metallopolymere vor.^[106] Diese Koordinationsverbindungen bestehen aus Liganden, die mit dem Metall so wechselwirken, dass das entstehende Polymer neutral ist. Die öligen Monomere entstehen durch Kondensation von Bishydrazinen mit verschiedenen Picolin- oder Quinolinaldehyden. Die anschließende Polymerisierung mittels Zn^{2+} und Ni^{2+} führte zu einem gummiartigen Material oder zu starren transparenten Filmen die teilweise lumineszierende Eigenschaften aufweisen.

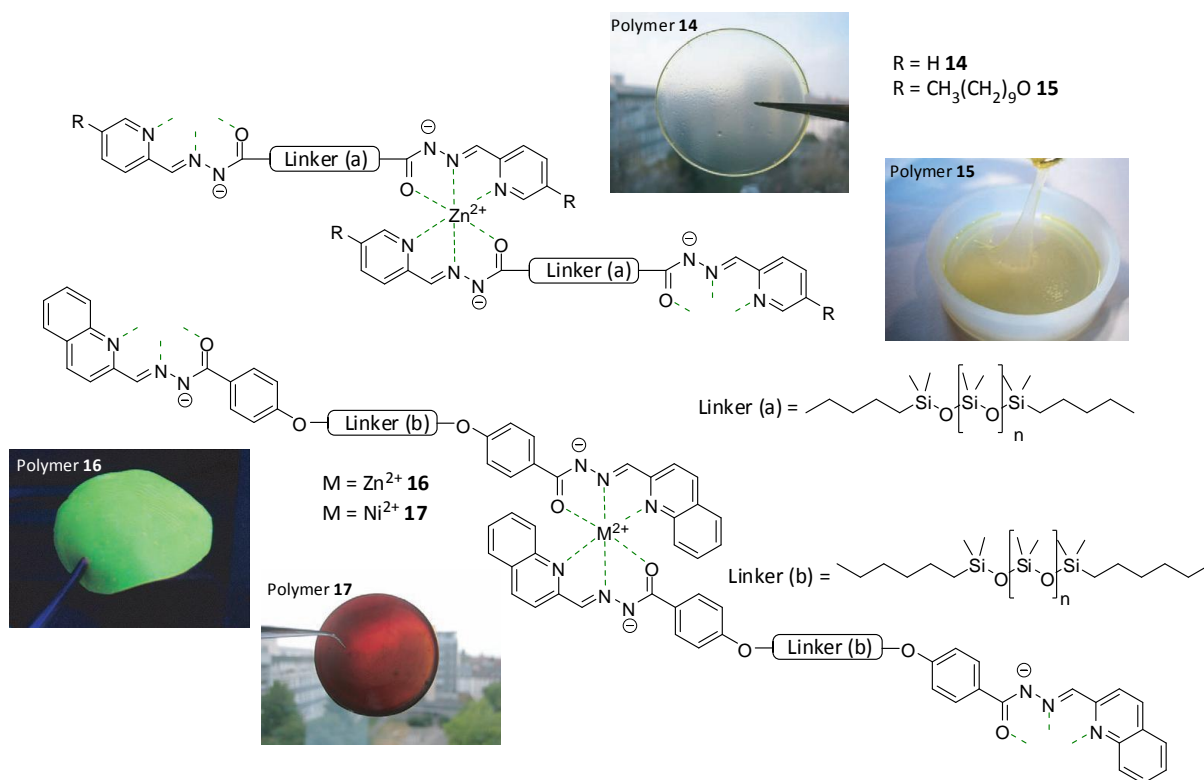


Abb. 2.16 Ausschnitte der neutralen Metallopolymere **14-17** mit ihren makroskopischen Eigenschaften. Pictures are reproduced with permission from *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5007-5010. Copyright 2007 John Wiley and Sons, Inc.

Die Liganden und das Metall sind hier insbesondere so gewählt das ein selbstständiger dynamischer Metall-Ligand-Austausch möglich ist. So wurde ein Mischpolymer erhalten, indem die Homopolymere **15** und **17** übereinander gestapelt bei 50 °C und 24 Stunden lang ohne Katalysator oder Lösemittel zur Reaktion gebracht worden sind. Das neue Polymer weist sowohl neue optische als auch mechanische Eigenschaften auf. Waren die Homopolymere **15** und **17** nicht fluoreszierend, so zeigte das Mischpolymer durch Metallaustausch im Liganden ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$) deutliche Fluoreszenz. Desweiteren wurde eine Entwicklung der mechanischen Eigenschaften des Mischpolymers beobachtet. War das Polymer **15** noch ein Gummi und das Polymer **17** noch ein starrer Film, so ist das Mischpolymer ein flexibler Film.



Abb. 2.17 Entwicklung der mechanischen Eigenschaften des neuen Mischpolymers: der Gummi **15** (i), der starre Film **17** (ii) und das entstandene flexible Mischpolymer (iii). Reproduced with permission from *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5007-5010. Copyright 2007 John Wiley and Sons, Inc.

All die diskutierten Beispiele zeigen welches Potential in den Metallopolymere steckt und wie durch einfache Modifikation der Liganden und Metalle Materialien mit neuen Eigenschaften entstehen. Es bleibt spannend wie diese Materialien Einzug in unser alltägliches Leben erhalten werden.

Supramolekulare Polymere auf Basis von Ionenpaaren

Ein weiterer hoffnungsvoller Ansatz, um stabile Assoziate in polaren Solventien zu generieren, sind Ionenpaare. Diese elektrostatischen Wechselwirkungen können die gleiche Stabilität wie kovalente Bindungen erreichen und durch geschicktes Design der komplementären Bindungsstellen können diese Kräfte auch hochgradig richtungsabhängig sein, wodurch sie sich wiederum hervorragend für den gezielten Aufbau von supramolekularen Architekturen eignen.^[24,49]

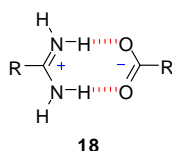


Abb. 2.18 Ein richtungsabhängiges Ionenpaar **18**

Basierend auf dieser Idee haben *Schmuck et al.* ein selbstkomplementäres Zwitterion **1** entwickelt und gezeigt, dass mit diesem Baustein stabile Nanoarchitekturen auch in polaren Lösemitteln möglich sind.^[62-70] Das besondere an diesem Guanidiniocarbonylpyrrol-Carboxylat-Zwitterion **1** ist, dass es sogar noch in Wasser stabile Dimere ($K_{\text{dim}} = 170 \text{ M}^{-1}$) ausbildet und erst bei Konzentrationen $< 3 \text{ mM}$ in der monomeren Form vorliegt. In DMSO ist die Dimerisierungskonstante mit $K_{\text{dim}} > 10^9 \text{ M}^{-1}$ so stark, dass keine Dissoziation der

Dimere in die Monomere beobachtet werden konnte. Die hohen Dimerisierungskonstanten ergeben sich durch eine Kombination von komplementären multiplen Wasserstoffbrücken und der elektrostatischen Wechselwirkung zweier Ionenpaare. Zusätzlich verhindert das stabile Pyrrol-Rückgrat die Ausbildung einer intramolekularen Salzbrücke und sorgt somit für eine Präorganisation des Monomers **1**. Die Struktur und die Existenz des Dimers konnte im Feststoff durch Röntgenstrukturanalyse, in der Gasphase durch ESI-MS und in Lösung durch NMR Messungen bestätigt werden.^[49,62,63]

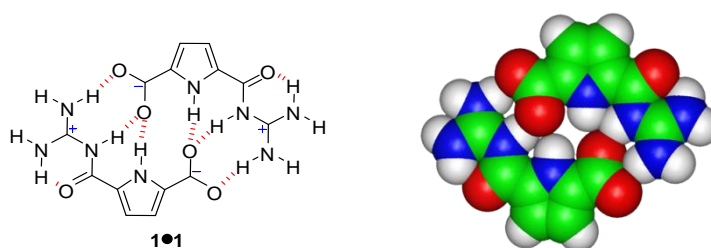


Abb. 2.19 Die Dimerisierung des selbstkomplementären Zwitterions **1** (links) und dessen Struktur im Festkörper (rechts).

Es konnte bereits gezeigt werden, dass sich unterschiedliche Nanoarchitekturen durch die Verknüpfung von zwei oder mehr solcher Zwitterionen in einem Molekül durch Selbstassoziation in DMSO ausbilden. Die Stabilität der erhaltenen Aggregate wird maßgeblich durch die Dimerisierung der Zwitterionen bestimmt, während der Abstandshalter das genaue Assoziationsverhalten und somit die Art der gebildeten Aggregate bestimmt.^[66,67,107]

Zwei Zwitterione **1** wurden beispielsweise an der Guanidinium-Funktion über einen flexiblen Triethylenglykol Linker miteinander verknüpft und dadurch das selbstkomplementäre polare Dizwitterion **19** erhalten. In DMSO wurde ein dynamisches Gleichgewicht aus stabilen nanometergroße cyclischen intramolekularen Monomeren und cyclischen intermolekularen Dimeren erhalten. Die Struktur und Größe der Teilchen konnte dabei durch konzentrationsabhängige DOSY-NMR-Untersuchungen, ESI-MS sowie dynamische Lichtstreuung nachgewiesen werden.^[66]

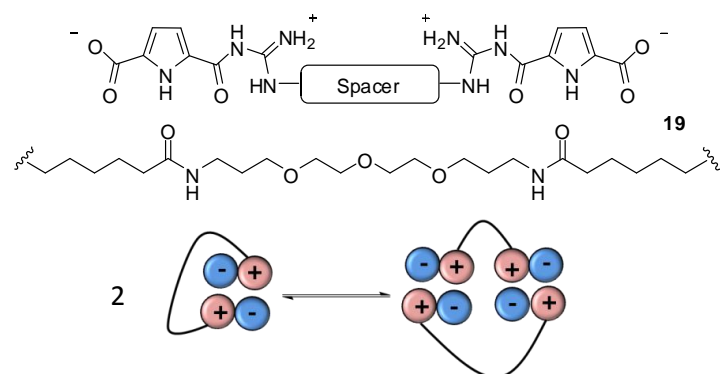


Abb. 2.20 Das flexible Dizwitterion **19** mit hydrophilem Spacer (oben). Schematische Darstellung des Monomer-Dimer-Gleichgewichts von **19**. Schematic illustration is adapted reproduced with permission from *Angew. Chem.* **2007**, 1119, 1723-1727. Copyright 2007 John Wiley and Sons, Inc.

Wird der hydrophile Triethylenglykol-Linker durch einem mehr unpolaren, lipophilen Alkyl Linker ausgetauscht, ändert sich entscheidend das Assoziationsverhalten.

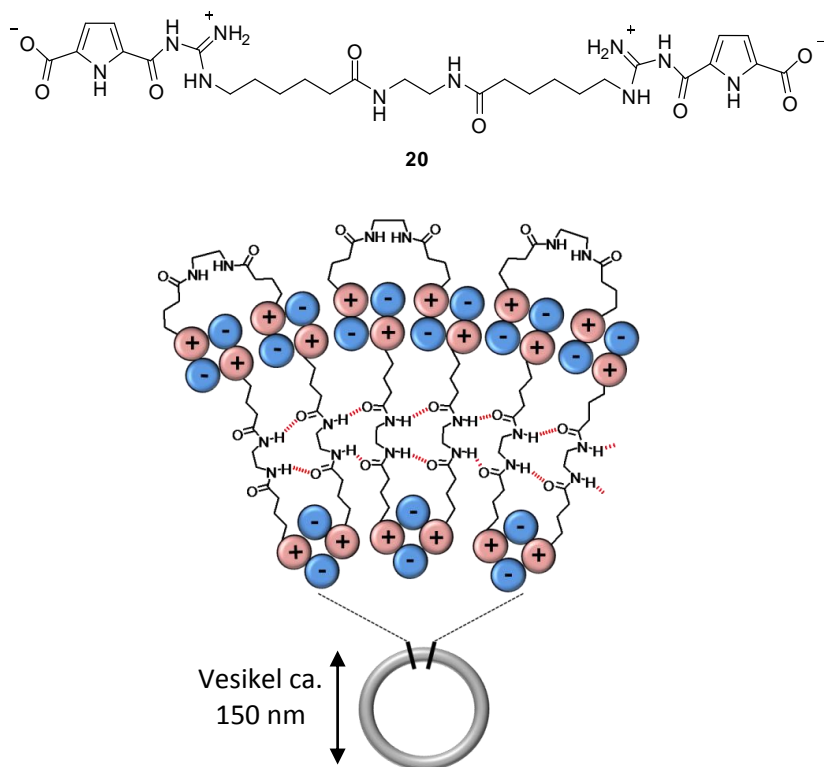


Abb. 2.21 Das flexible Dizwitterion **20** mit lipophilem Spacer (oben). Schematischer Aufbau der Vesikelwand (unten). Schematic illustration is adapted reproduced with permission from *Angew. Chem.* **2007**, 1119, 1723-1727. Copyright 2007 John Wiley and Sons, Inc.

Das neu erhaltene Dizwitterion **20** bildet in DMSO nicht nur cyclische Dimere aus, sondern aggregiert weiter zu cyclischen Vesikeln die einen Durchmesser von ca. 100 nm besitzen wie AFM-Messungen und Experimente mittels dynamische Lichtstreuung gezeigt haben.

Entscheidend für die Ausbildung und Stabilität der Wand des Vesikels sind die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den lipophilen Linkern.^[67]

Diese Beispiele demonstrieren, dass das Zwitteron **1** ein sehr effizienter Baustein ist, der selbst in wässriger Lösung noch Dimere mit hoher Stabilität ausbildet. Das Guanidiniocarbonylpyrrol-Carboxylat-Bindungsmotiv **1** sollte daher auch zum Aufbau von supramolekularen Polymeren in polaren Solventien gut geeignet sein.

Kombination von mehreren nicht kovalenten Wechselwirkungen

Eine weitere spannende Klasse von neuartigen supramolekularen Polymeren erhält man, indem man Metall-Ligand-Wechselwirkungen mit weiteren nicht-kovalenten Bindungen wie z.B. H-Brücken oder ionischen Wechselwirkungen kombiniert. So erhält man Verbindungen, die durch die Metallkoordination eine Stabilität erreichen können, die mit kovalenten Bindungen vergleichbar ist und zugleich interessante physikalischen Eigenschaften (z.B. optische und elektrochemische Eigenschaften) aufweisen. Zudem sind solche Polymere mittels zwei orthogonaler „Signale“ zwischen Monomer, Dimer oder Oligo- bzw. Polymer „schaltbar“ und können damit je nach Zustand verschiedene Eigenschaften aufweisen.^[108-113]

Ein erstes Beispiel für ein solches Metallo-supramolekulares Polymer mit zwei orthogonalen Wechselwirkungen wurde kürzlich von *Schubert et al.* dargestellt.^[110,11] Hierzu wurde eine Poly(ϵ -caprolacton)-Einheit an einem Ende mit einem Terpyridinliganden und am anderen Ende mit dem bereits erwähnte Hpy-H-Brücken-Bindungsmotiv versehen. Das erhaltene Monomer **21** bildet zunächst über H-Brücken Dimere und schließlich Metall-vermittelt die Polymere **22** und **23** aus. Der Vorteil eines solchen Polymers ist, dass die leichte Beeinflussbarkeit von Wasserstoffbrückenbindungen z.B. durch Temperatur und Lösemittel mit den Eigenschaften von Metallkomplexen (pH-Wert Abhängigkeit, verschiedene Metalle, starker Chelat-Effekt oder photophysikalischen Eigenschaften) kombiniert werden kann. Das Polymer **22** wurde, im Gegensatz zu seinen nicht transparenten Edukten, als dünner und transparenter Film erhalten. Erste analytische Untersuchungen mittels Kapillarviskosimetrie in Chloroform ergaben, dass die Polymere **22** und **23** eine höhere relative Viskosität aufweisen als ihre makromolekularen Vorstufen.

Durch Zugabe von Chelatbildnern wie HEEDTA (Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure) lässt sich die Metall vermittelte Polymerisierung reversibel aufheben und anschließend durch erneute Metallzugabe wieder anschalten.

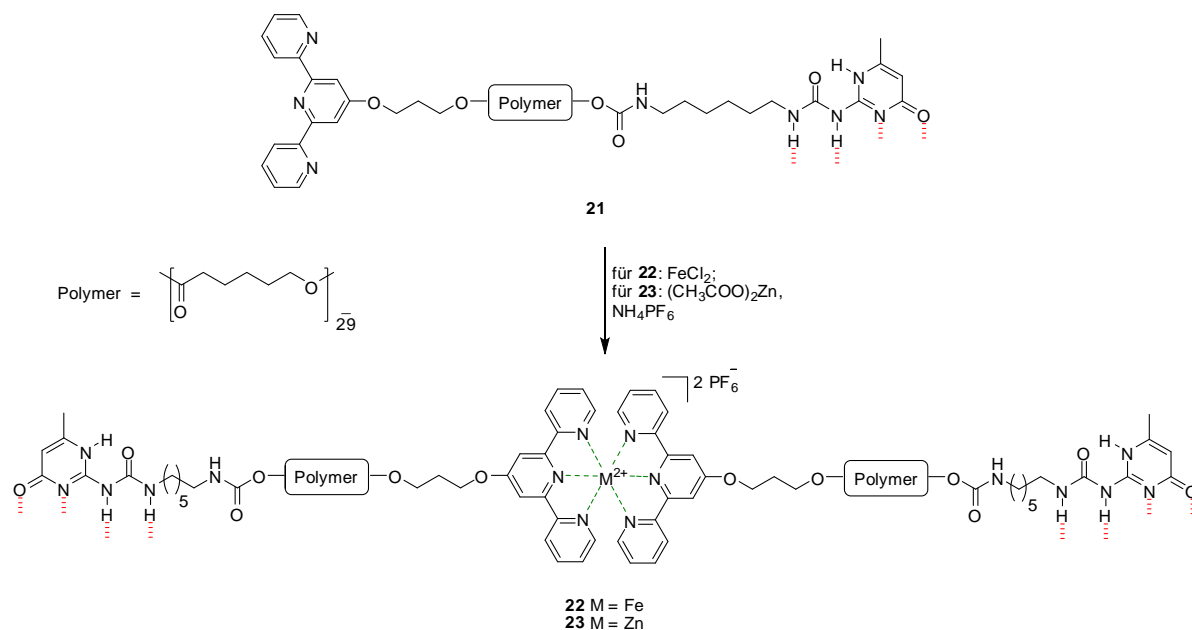


Abb. 2.22 Die Metall-vermittelte Polymerisierung des bifunktionellen Monomers **21**

Diese schaltbaren Polymere **22** und **23** haben allerdings den Nachteil, dass sie aufgrund der Wasserstoffbrückenbindungen nur stabile Assoziate in relativ unpolaren organischen Lösemittel (z.B. Chloroform) ausbilden. Es ist daher wünschenswert, die Metall-Ligand Bindung mit solchen nicht-kovalenten Wechselwirkungen zu kombinieren, die auch noch in polaren Lösemitteln (z.B. DMSO) eine hohe Stabilität aufweisen.

Die Arbeitsgruppe von *Yashima* hat ein Bindungsmotiv entwickelt, bei dem Metall-Ligand Wechselwirkungen mit ionischen Kräften kombiniert wurden.^[112] Diese neuen Monomere lagern sich zu einer supramolekulare Doppelhelix zusammen, die auch in polarer Lösung (DMSO) stabil ist. Hierbei bildet ein benzylisches Amidiniumkation **24** mit einem Benzoatanion **25** ein Ionenpaar. An die Enden der beiden aromatischen Ionen wurden jeweils über Acetyleneinheiten Pyridine angeknüpft, die eine Platin vermittelte Oligomerisierung ermöglichen. So entsteht eine Doppelhelix, bei der die einzelnen Helixstränge Metallo-supramolekulare Oligomere sind, die durch Ionenpaare

zusammengehalten werden. Laut NMR-Daten bleiben die Ionenpaare auch nach der Polymerisation erhalten. AFM Messungen zeigten außerdem, dass die entstandenen Polymere eine Durchschnittslänge von 100 nm besitzen, was in etwa 40 sich wiederholende monomeren Einheiten entspricht. Allerdings handelt es sich hierbei nicht um die Polymerisierung von selbstkomplementären Moleküle, sondern es findet eine Heteroassoziation zwischen einem kationischen und einem anionischen Baustein statt.

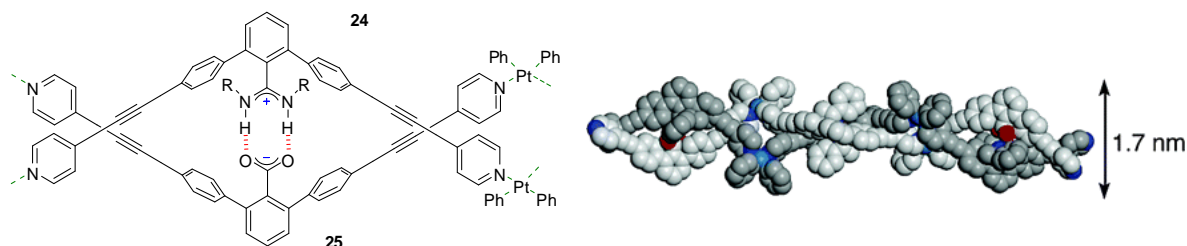


Abb. 2.23 Ausschnitt aus dem Metallo-supramolekularen helikalen Polymer (links) und die mittels Kraftfeldrechnungen gemodelte Struktur (rechts). Reprinted with permission from *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6806-6807. Copyright (2006) American Chemical Society.

Diese ersten Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist, orthogonal schaltbare Metallo-supramolekulare Polymere zu synthetisieren. Allerdings konnte die notwendige Hürde, ein im wässrigen Medium stabiles und orthogonal schaltbares Polymer darzustellen, noch nicht genommen werden. Die vorliegenden Erkenntnisse legen aber nahe, dass insbesondere die Kombination von Metall-Ligand-Wechselwirkungen mit einer Ionenpaarbildung gegenüber H-Brückenbindungsmodiven eindeutig zu bevorzugen ist.

2.1.3 Unterscheidung an Hand des Polymerisationsmechanismus

Alle supramolekularen Polymere haben gemeinsam, dass ihr Kettenwachstum sowohl Konzentrations- als auch Temperaturabhängig ist. So steigt der Polymerisationsgrad einerseits mit zunehmender Konzentration und sinkt andererseits bei zunehmender Temperatur, was auch in Abbildung 2.5 gezeigt ist. Die Art und Weise wie die Monomere polymerisieren, kann auf unterschiedlichen Wegen passieren.^[9,14,76,77,114,115] Deshalb dient hier als letzte Möglichkeit zur Klassifizierung supramolekularer Polymere der Polymerisationsmechanismus. Denn ein tieferes Verständnis molekularer Selbstorganisation von Molekülverbänden und deren thermodynamischen Stabilität ist für das gezielte „Designen“ von Monomeren und supramolekularen Polymeren hilfreich. Es werden generell

drei verschiedenen Arten von supramolekularen Polymerisationsmechanismen unterscheiden: die isodesmische, die kooperative und die Ring-Ketten Polymerisation.^[76,77] Hier soll eine kurze Einführung in diese Konzepte an Hand von ditopischen Monomeren gegeben werden.

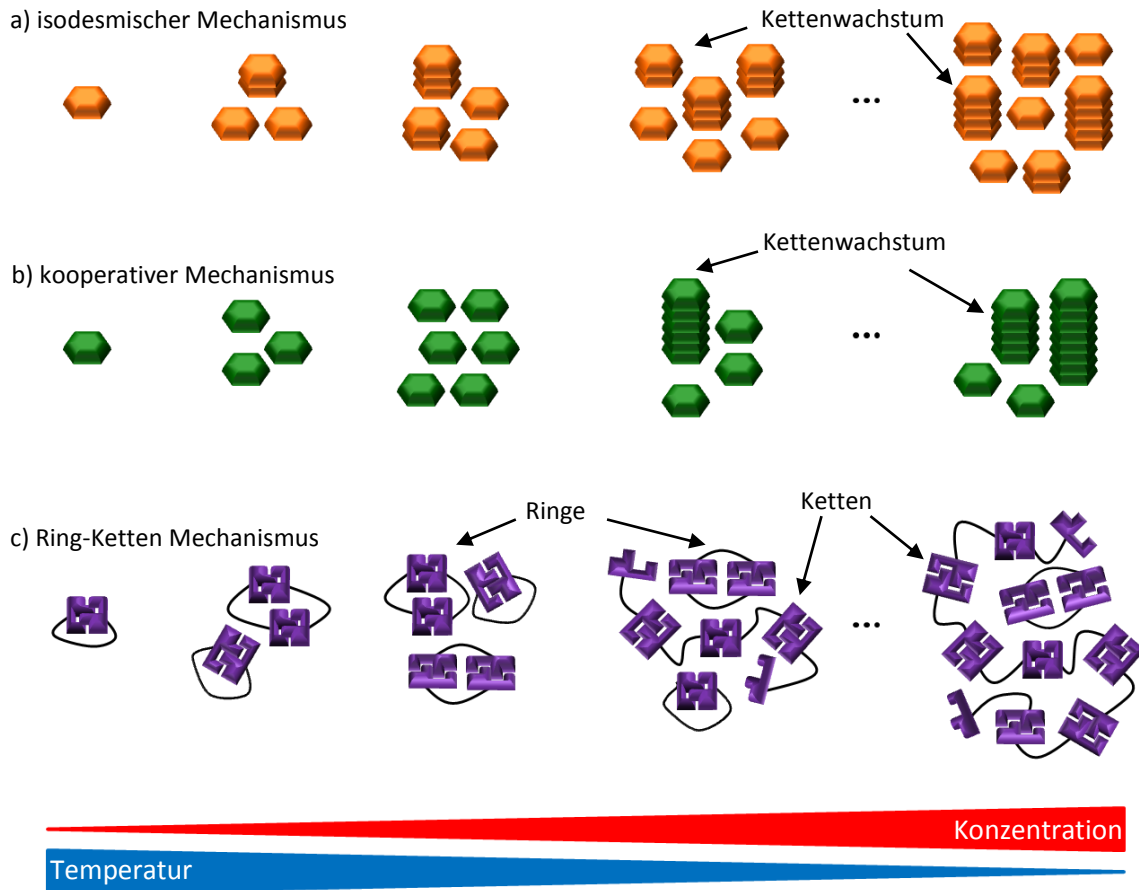


Abb. 2.24 . Schematische Darstellung der drei unterschiedlichen Polymerisationsmechanismen in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur.

Der erste Polymerisationsmechanismus ist das isodesmische (isos = gleich, desmos = Bindung) Kettenwachstum, oft wird er auch als Multistage Open Association Model (MSOA) bezeichnet. Dieser Mechanismus läuft ab, wenn die sekundären Wechselwirkungen zwischen den Monomeren nicht von der entstehenden Kettenlänge beeinflusst werden. Die Polymerisation wird nur von einer Bindungskonstante bestimmt. Jedes Monomer, was in die Kette eingebaut wird, erhöht die thermodynamische Stabilität um den gleichen Wert und ist damit identisch. Anders ausgedrückt, jedes zusätzliche Monomer im Polymer führt dazu, dass der gleiche Energiebetrag frei wird.

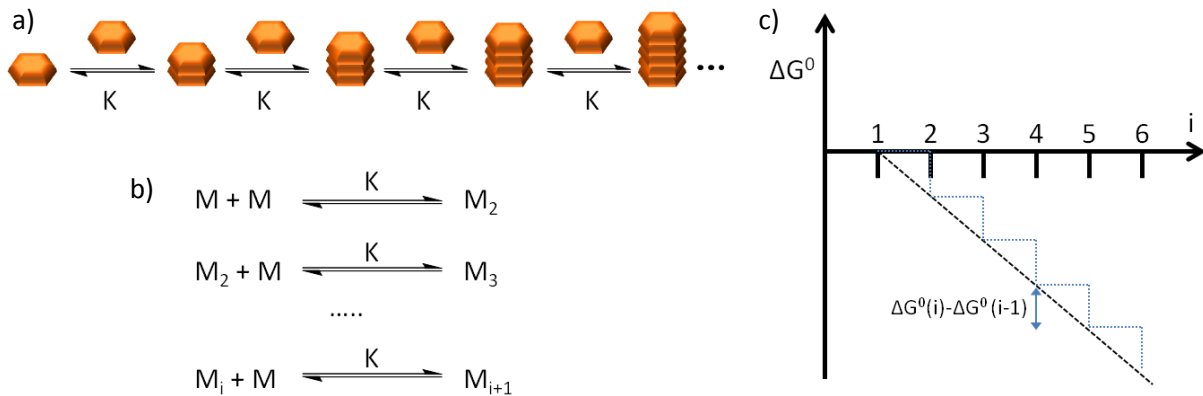


Abb. 2.25 . Schematische Darstellung der isodesmischen Polymerisation als Grafik (a), als dynamischer Gleichgewichtszustand (b) und als Energiediagramm (c).

Kennzeichnend für diesen Mechanismus ist, dass keine kritische Temperatur oder Monomerkonzentration für die Polymerisation nötig ist, d.h. es gibt keine Schwellenkonzentration oder -temperatur, ab der die Polymerisation energetisch mehr begünstigt wird. Folglich steigt der Polymerisationsgrad proportional zur Erhöhung der Monomerkonzentration oder bei abnehmender Temperatur. Es treten keine cyclischen Zwischenprodukte während der Polymerisation auf.^[76,116]

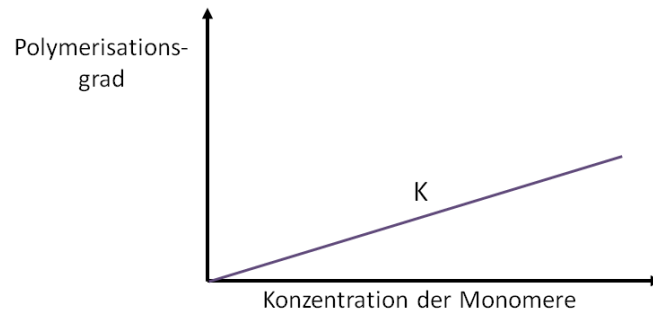


Abb. 2.26 . Schematische Darstellung des Polymerisationsgrades in Abhängigkeit der Monomerkonzentration für die isodesmische Polymerisation.

Eine weitere Möglichkeit zur supramolekularen Polymerisation ist der kooperative Mechanismus oft auch als Nukleierung-Elongations Mechanismus bezeichnet. Er tritt hauptsächlich auf, wenn sich aus den Monomeren Helices ausbilden. Die nicht-kovalenten Wechselwirkungen sind bei diesem Mechanismus meistens schwach, was das anfängliche Kettenwachstum stark einschränkt. So gibt es hier zwei verschiedene Phasen der Selbstaggregation mit jeweils unterschiedlichen Bindungskonstanten. Die erste Phase, die

sogenannte Keimbildung, wird von der kleineren Bindungskonstante K_n bestimmt. Hat sich aber einmal ein Nukleus ausgebildet, folgt die zweite Phase, wo ein Kettenwachstum bedingt durch das Auftreten einer größeren Bindungskonstante K_e thermodynamisch günstiger wird.

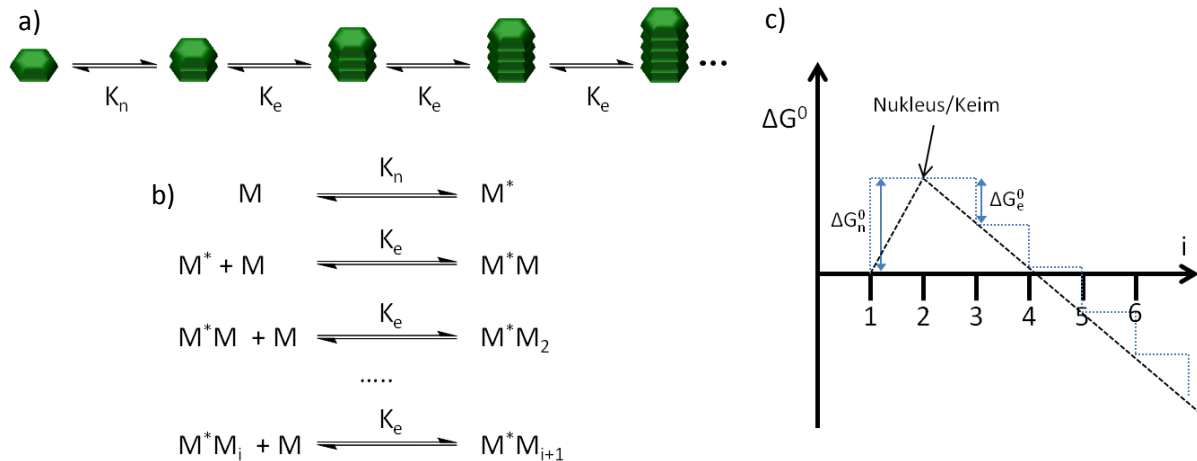


Abb. 2.27 . Schematische Darstellung der kooperativen Polymerisation als Grafik (a), als dynamischer Gleichgewichtszustand (b) und als Energiediagramm (c).

Für die Generierung von langen Polymerketten ist hier folglich eine kritische Konzentration von Monomeren nötig, die überschritten werden muss.

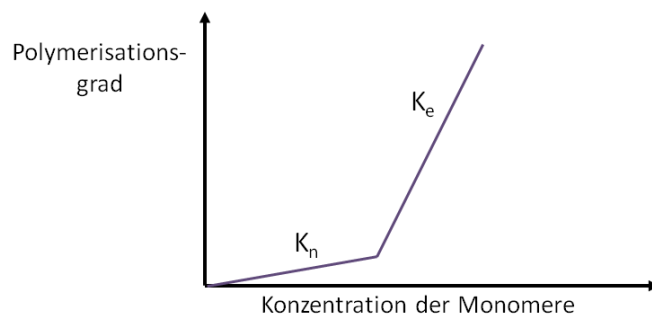


Abb. 2.28 Schematische Darstellung des Polymerisationsgrades in Abhängigkeit der Monomerkonzentration für die kooperative Polymerisation.

Alternativ kann bei Enthalpie bestimmenden Polymerisierungen (meistens synthetischen Polymeren) auch eine Minimumtemperatur unterschritten werden, bei Entropie gesteuerten Polymerisierungen muss hingegen einen Minimumtemperatur überschritten werden.^[76,77,116,117]

Die dritte Möglichkeit zur Polymerisierung wird als Ring-Ketten Mechanismus bezeichnet. Hier liegt ein Gleichgewicht zwischen Ringen und Polymerketten vor. Es herrscht eine thermodynamische Konkurrenzsituation zwischen intramolekularer Ringbildung und intermolekularer Kettenverlängerung. Beide Prozesse werden von unterschiedlichen Bindungskonstanten bestimmt. Die Tendenz der Ringbildung hängt auch stark von der Länge und Flexibilität des Linkers zwischen den komplementären Kopfgruppen ab.

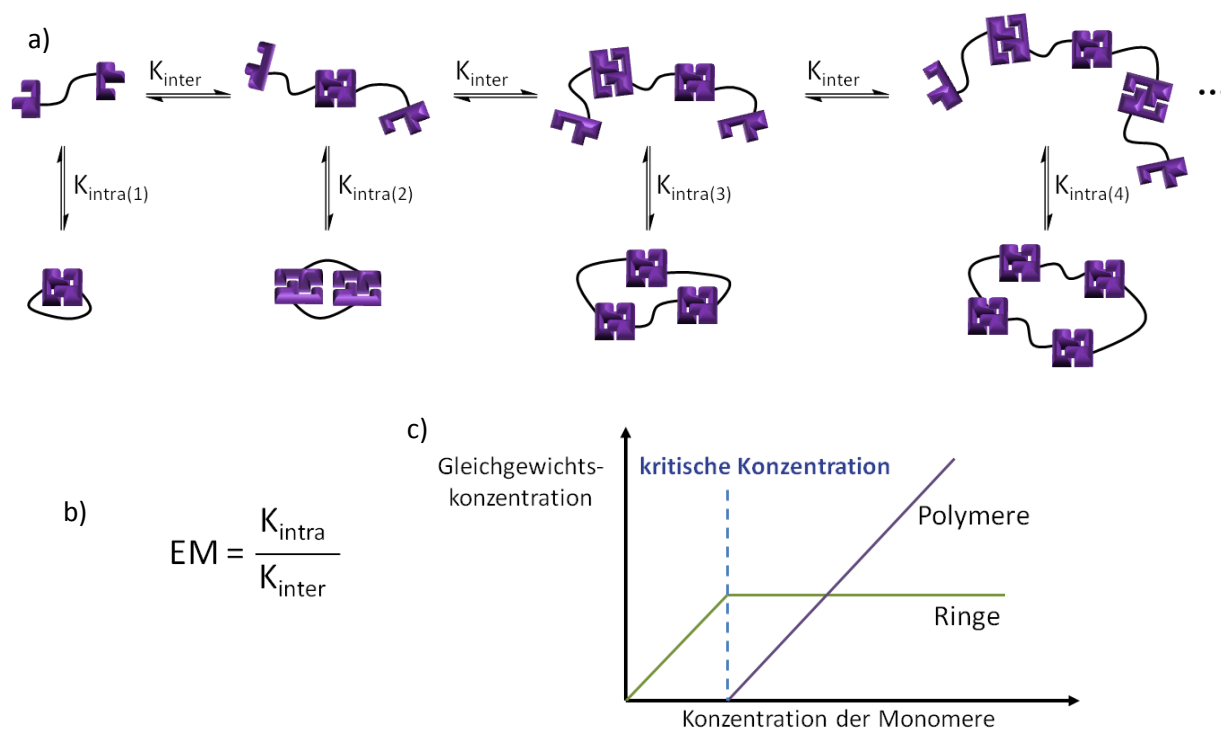


Abb. 2.29 Schematische Darstellung der Ring-Ketten Polymerisation (a), die mathematische Gleichung der Effektiven Molarität (b) und der schematische Zusammenhang der Gleichgewichtskonzentration von Ringen und Ketten in Abhängigkeit der Monomerkonzentration (c).

Den Zusammenhang zwischen den beiden Bindungskonstanten für die Ringbildung K_{intra} und der Polymerkettenbildung K_{inter} beschreibt die Effektive Molarität (EM). Für bifunktionale selbstkomplementäre Monomere ist die EM die kritische Monomerkonzentration, unterhalb derer bevorzugt Ringe ausgebildet werden, darüber wird eine Kettenverlängerung thermodynamisch günstiger und der Polymerisationsgrad steigt schlagartig an.^[76,77,118-120]

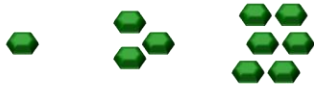
Als Abschluss sind zur leichteren Orientierung die wichtigsten Merkmale der drei verschiedenen Polymerisationsmechanismen in Abbildung 2.30 zusammengefasst.

a) isodesmischer Mechanismus



- Jeder Polymerisationsschritt ist thermodynamisch identisch.
- Es gibt keine kritische Konzentration und Temperatur.

b) kooperativer Mechanismus

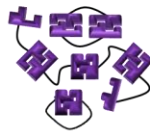


...



- Auf eine Keimbildung folgt ein Kettenwachstum.
- Es gibt eine kritische Konzentration und Temperatur.

c) Ring-Ketten Mechanismus



...



- Es herrscht ein Gleichgewicht zwischen Ringen und Ketten.
- Es gibt eine kritische Konzentration und Temperatur.



Abb. 2.30 Übersicht über die charakteristischen Merkmale von supramolekularen Polymerisationsmechanismen.

Insgesamt betrachtet haben alle drei Einteilungsmöglichkeiten (Struktur der Monomere, Art der sekundären Wechselwirkung und Polymerisationsmechanismus) ihre Stärken und sind für unterschiedliche Fragestellungen sinnvoll. So ist beispielsweise eine Einteilung nach der Art der Wechselwirkung sinnvoll für die oft lösemittelabhängige Stabilität der Polymere. Um supramolekulare Polymere mit kovalent verknüpften Polymeren zu vergleichen eignet sich wiederum der Polymerisationsmechanismus besser.

Das Forschungsfeld der supramolekularen Polymere steht mit ca. 20 Jahren noch am Anfang. Erste Ergebnisse haben aber gezeigt, dass der Weg hin zu neuen Alltagstauglichen Polymeren offen steht, und damit bleibt es spannend, welche außergewöhnlichen Materialien uns in den nächsten Jahren begegnen werden.

3. AUFGABENSTELLUNG

Das Ziel dieser Arbeit ist es, eine neue Klasse von orthogonal schaltbaren supramolekularen Polymeren zu entwickeln, die in polaren Lösemitteln (z.B. DMSO oder Wasser) stabile Architekturen ausbilden können. Der Grundgedanke dabei ist, neuartige heteroditopische Monomere zu synthetisieren, die zwei unabhängig voneinander beeinflussbare nicht kovalente Bindungsstellen aufweisen. Hierzu soll das selbstkomplementäre Zwitterion **1** mit verschiedenen Metall-Ligand-Bindungsstellen verknüpft werden. Beide Bindungsarten haben sich bereits für die Ausbildung stabiler Strukturen in polaren Lösemitteln bewährt und sollten sich in Kombination ebenfalls eignen. Ausgehend von diesen neu entwickelten Bindungsmotiven sollen sich dann kontrolliert supramolekulare Nanopolymere ausbilden.

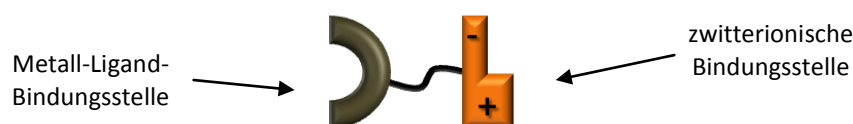


Abb. 3.1 Schematische Darstellung des neuen Typs von Monomer.

Ausgangspunkt für eine Bindungsstelle aller in dieser Arbeit dargestellten Monomere ist ein in der Arbeitsgruppe *Schmuck* entwickeltes selbstkomplementäres starres Guanidiniocarbonylpyrrol-Carboxylat-Zwitterion **1**. Dieses bildet im neutralen Bereich (pH 5-7) durch Ionenpaarbildung spontan Dimere aus, wohingegen es im sauren Bereich (pH < 5) protoniert und basischem (pH > 7) deprotoniert vorliegt und damit nicht in der Lage ist, mit sich selbst zu aggregieren.

Das Besondere am Zwitterion **1** ist, dass es in polarer Lösung wie DMSO ($K_{\text{dim}} > 10^9 \text{ M}^{-1}$) so stabile Dimere ausbildet, dass im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum keine Dissoziation zum Monomer beobachtet werden konnte und sogar in Wasser ($K_{\text{dim}} = 170 \text{ M}^{-1}$) die Dimerisierung so stark ist, dass erst bei Konzentrationen < 3 mM die monomere Form vorliegt. Deshalb sollte sich das Zwitterion **1** gut für die Ausbildung stabiler geordneter Nanomaterialien in polaren Lösemitteln eignen.^[62-65] Eine ausführlichere Diskussion über das Zwitterion **1** und die bereits daraus entwickelten Nanoarchitekturen finden sich im Kapitel 2.1.2.

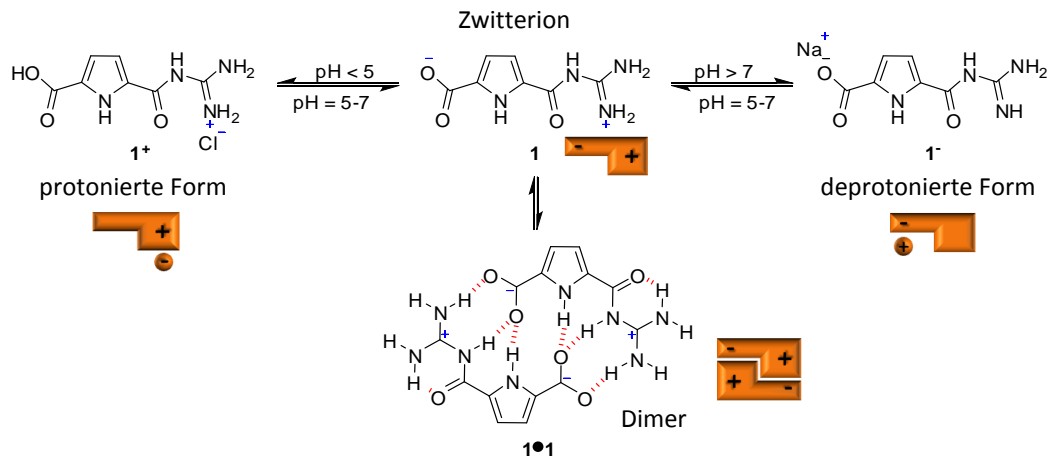


Abb. 3.2 Die pH abhängigen Zustandsformen des Zwitterions **1** und dessen Selbstassoziationsverhalten.

Die zweite Bindungsstelle des neuen Typs von bifunktionellem Monomer soll auf Metall-Ligand-Wechselwirkung basieren. Durch Metallzugabe sollte sich mit dem Liganden eine Koordinationsverbindung ausbilden. Die Stöchiometrie der Komplexbildung (2:1 oder 3:1, Ligand:Metall) kann über die Wahl des Liganden und des Metalls beeinflusst werden und damit gleichzeitig die Struktur des Polymers beeinflusst werden (z.B. linear oder verzweigt). Durch Zugabe von Metall konkurrierenden Chelatbildner oder durch variieren der Temperatur sollte sich diese koordinative Bindungsstelle reversibel steuern lassen. Zudem erreichen Metallkomplexe auch in polaren Medien häufig eine Stabilität, die mit kovalenten Bindungen vergleichbar ist.^[25,53]

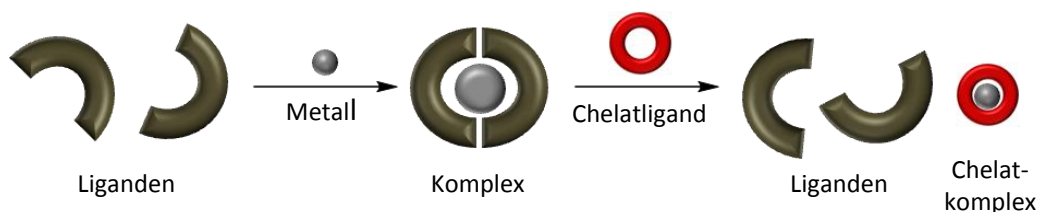


Abb. 3.3 Schematische Darstellung einer Metallkomplexierung und anschließender Dekomplexierung durch einen konkurrierenden Chelatliganden

Folglich sollten sich ausgehend von den bifunktionellen Zielmonomeren pH gesteuert Dimere oder nach Metallzugabe Koordinationsverbindungen ausbilden. Wenn aber beide Signale (pH = 5-7, Metall) gleichzeitig vorhanden sind, sollte es von selbst zur Ausbildung von Metallo-supramolekularen Polymeren kommen. Das Aggregationsverhalten und die Eigenschaften (z.B. Viskosität) dieses bifunktionellen Typs von Monomer sollten demzufolge

in Lösung durch verschiedene chemische (pH, Metall, Chelatbildner) und physikalische Signale (Temperatur, Lösemittel) reversibel steuerbar sein.

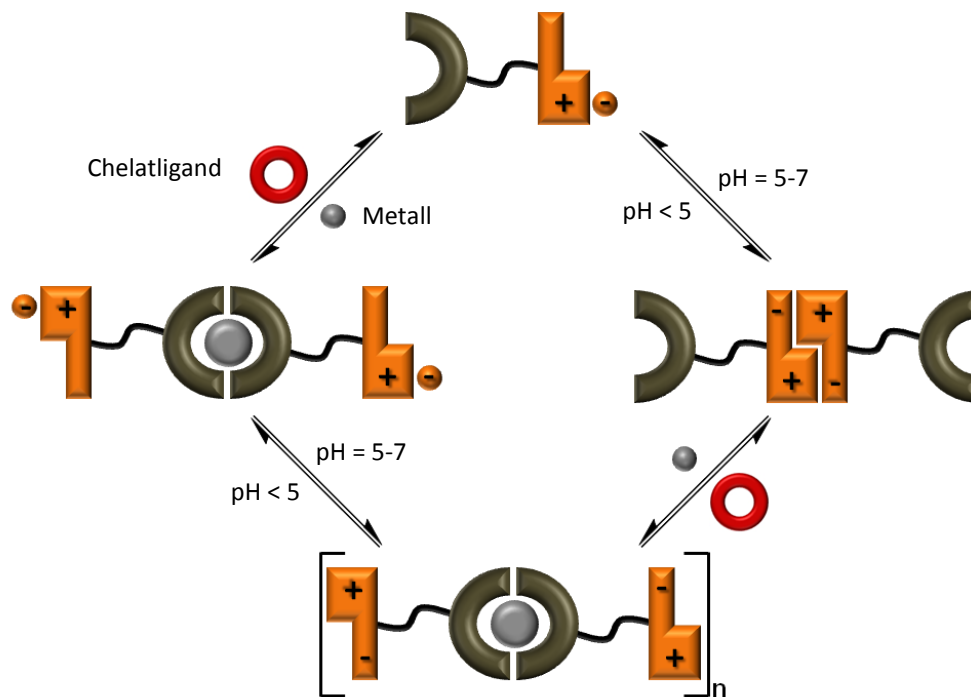


Abb. 3.4 Schematische Darstellung der Selbstorganisation des heteroditopischen Monomers.

Nach erfolgreicher Synthese sollen diese neuen Polymere und ihre Selbstorganisationsprozesse mit einer Reihe analytischer Methoden untersucht werden, um Informationen über ihre Eigenschaften (wie z.B. Aggregationsverhalten und Beeinflussbarkeit durch Stimuli) und ihren Polymerisationsmechanismus zu erhalten. Neben den Standardanalysetechniken (^1H -, ^{13}C -NMR, Massenspektrometrie, FT-IR Spektroskopie) kommen hier vor allem Methoden zur Anwendung, die Informationen über das Verhalten der Polymere in Lösung liefern wie z.B. Kapillarviskosimetrie, Kryo-TEM Aufnahmen, dynamische Lichtstreuung und Neutronenstreuung.

Im folgendem werden alle geplanten Projekte mit ihren Zielverbindungen einzeln vorgestellt.

3.1 EIN NEUES LINEARES METALLO-SUPRAMOLEKULARES POLYMER

Als erste Zielverbindung soll ein lineares Nanopolymer **26** dargestellt werden. Dazu muss zunächst ein bifunktionelles Monomer **27** synthetisiert werden und anschließend dessen Aggregationsverhalten untersucht werden.

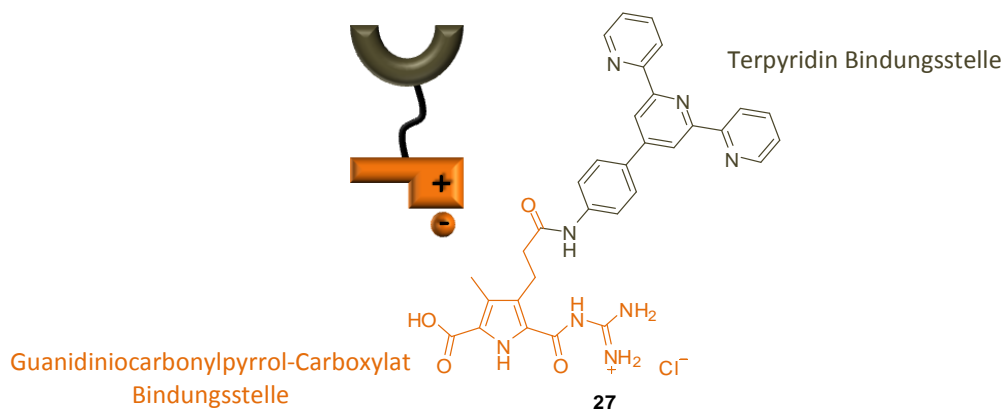


Abb. 3.5 Heteroditopisches Zielmonomer **27** zur Generierung eines linearen Polymers.

Als Metallkomplexierender Ligand wurde ein Literaturbekanntes Phenylsubstituiertes Terpyridinamin **28** gewählt. Dieser Stickstoffheterocyclus besitzt die Fähigkeit, Übergangsmetalle (z.B. Zink(II), Cobalt(II), Eisen(II), etc.) äußerst effektiv mit einer 2:1 (Ligand:Metall) Stöchiometrie zu komplexieren.^[53,54,90,91,100] Als Metall wurde deshalb Eisen(II) gewählt, es sollte mit den Liganden nicht nur stabile *bis*-Komplexe ausbilden, sondern sich auch mit HEEDTA **29** (N-(2-Hydroxyethyl)ethylendiamintriessigsäure) leicht dekomplexieren lassen.^[88]

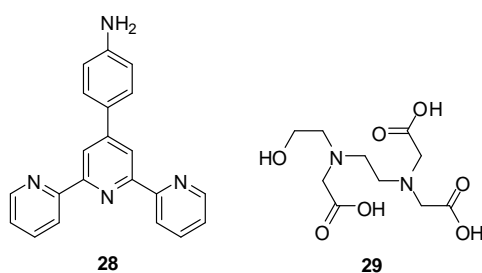


Abb. 3.6 Der dreizählige Terpyridinligand **28** (links), der Chelatligand HEEDTA **29**.

Zusätzlich müsste durch die ionische Metallkoordination die Löslichkeit des Nanopolymers in polaren Medien erhöht sein. Der Phenylsubstituent soll zur linearen

Starrheit des bifunktionellen Zielmonomers **27** beitragen, um mögliche Cyclisierungsreaktionen zu minimieren.

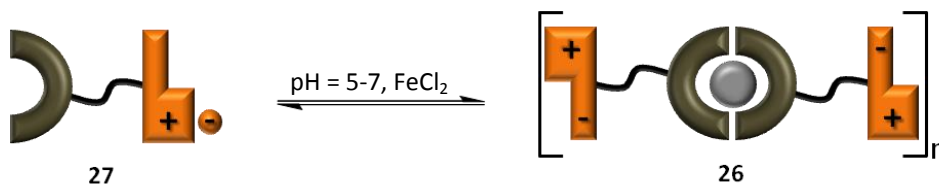


Abb. 3.7 Schematische Darstellung der spontanen Selbstorganisation des Monomers **27** zu einem linearen Polymer **26**.

Das selbstkomplementäre Monomer **27** sollte somit im zwitterionischen Zustand und nach Metallzugabe fähig sein, sich selbst zu einem linearen Nanopolymer **26** anzuordnen.

3.2 NEUE NETZFÖRMIGE METALLO-SUPRAMOLEKULARE POLYMERE

Der Ansatz des linearen Nanopolymers soll hier erweitert werden hin zu verzweigten Strukturen. Hierzu soll der Ligand im Monomer so gewählt werden, dass eine 3:1 (Ligand:Metall) Komplexierung möglich wird.

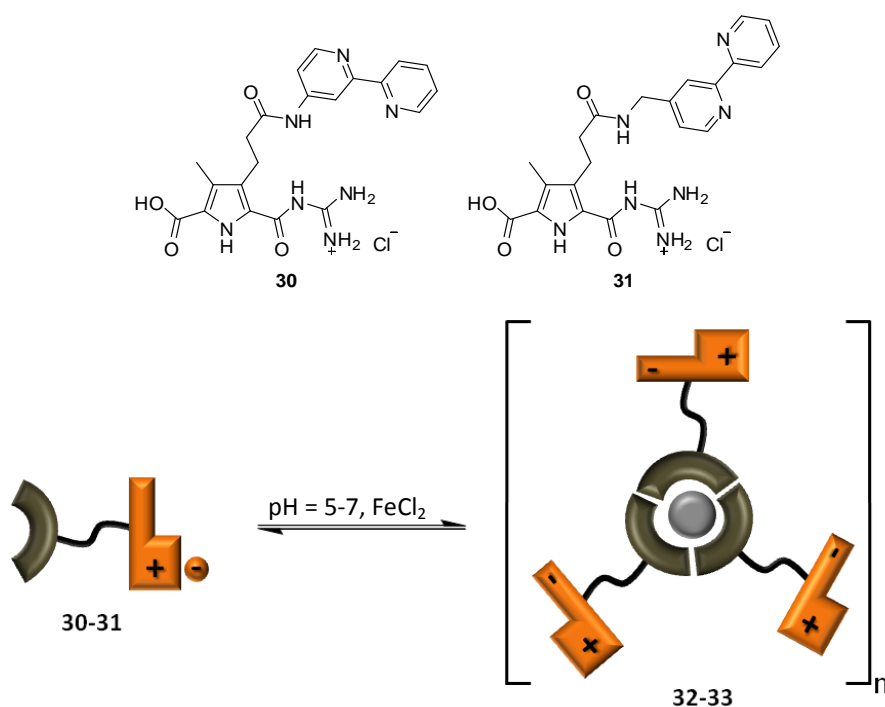


Abb. 3.8 Die möglichen Zielmonomere **30** und **31** (oben) und die schematische Darstellung der spontanen Selbstorganisation der Monomere **30** und **31** zu den verzweigten Polymeren **32** und **33**.

Als Liganden sollen hierfür zwei verschiedene substituierte Bipyridine **34** und **35** getestet werden, da diese mit Übergangsmetallen (z.B. Nickel(II), Kupfer(II), Eisen(II), etc.) stabile Komplexe mit der gewünschten Metallkoordination eingehen und synthetisch leicht zugänglich sein sollten.^[55,94,95] Als Metall wurde wiederum Eisen(II) gewählt. Die geplanten möglichen Zielmonomere **30** und **31** sind in Abbildung 3.8 gezeigt. Sie unterscheiden sich in der Länge des Linkers zwischen Zwitterion und Ligand. Die Verbindung **30** weist keinen Linker in ihrer Struktur auf und sollte demnach die rigidesten sein. Allerdings könnte die Darstellung vom Zielmonomer **30** gehemmt sein, da die Vorstufe **36** mit einem im Vergleich zum primären Amin **35** relativ unreaktiven heteroaromatischen Amin **34** gekuppelt werden muss.

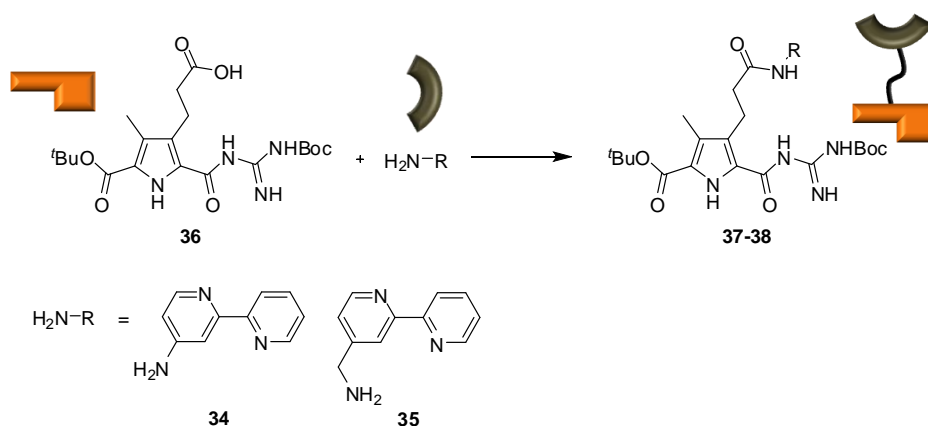


Abb. 3.9 Die möglichen Kupplungsreaktionen der Vorstufe **36** mit den Aminen **34** und **35**.

Im Unterschied dazu sollte die Darstellung des Monomers **31** leichter sein, da hier mit dem reaktiveren primären Amin **35** gearbeitet wird. Der Nachteil hier könnte aber die erhöhte Flexibilität in der molekularen Struktur sein, da es nach der Metallzugabe zur intramolekularen Dimerisierung der zwitterionischen Bindungsstelle kommen kann und sich damit das gewünschte Polymernetzwerk schlechter ausbildet als mit Monomer **30**.

3.3 KONZEPTE FÜR NEUE POLYMERE NANOARCHITEKTUREN

Als letztes großes Projekt sollen verschiedene Konzepte und dazu erste Bausteine für neue polymere Nanoarchitekturen in polaren Lösemitteln entwickelt werden. Vielversprechende Synthesewege können dann in zukünftigen Arbeiten weiterverfolgt werden. Die verschiedenen Herausforderungen werden im Folgenden beschrieben.

3.3.1 Bausteine für Y-förmige Monomere

Ein neuer trifunktionaler Typ von Monomer soll entwickelt werden. Dabei sind prinzipiell zwei Möglichkeiten von Y-förmigen Verbindung denkbar.

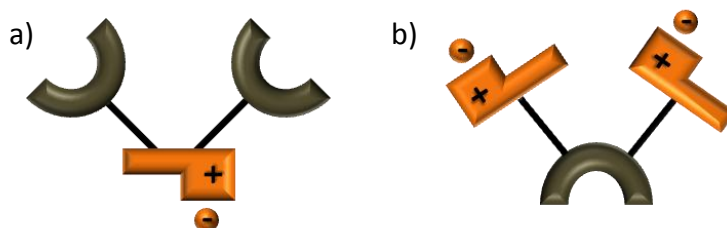


Abb. 3.10 Schematische Darstellung der beiden Möglichkeiten eines neuen trifunktionalen Typs von Monomer.

Der erste Möglichkeit (a) würde zwei Metall-Koordinationsstellen und eine zwitterionische Bindungsstelle enthalten und die zweite Möglichkeit (b) eine Metall-Koordinationsstellen und zwei zwitterionische Bindungsstellen. Als ersten Ansatz wurde der erste Typ (a) favorisiert, da durch die Metallkoordination in solchen Verbindungen die Löslichkeit in polaren Medien gesteigert werden sollte. In Abbildung 4.7 sind zwei mögliche Zielmonomere **39** und **40** gezeigt.

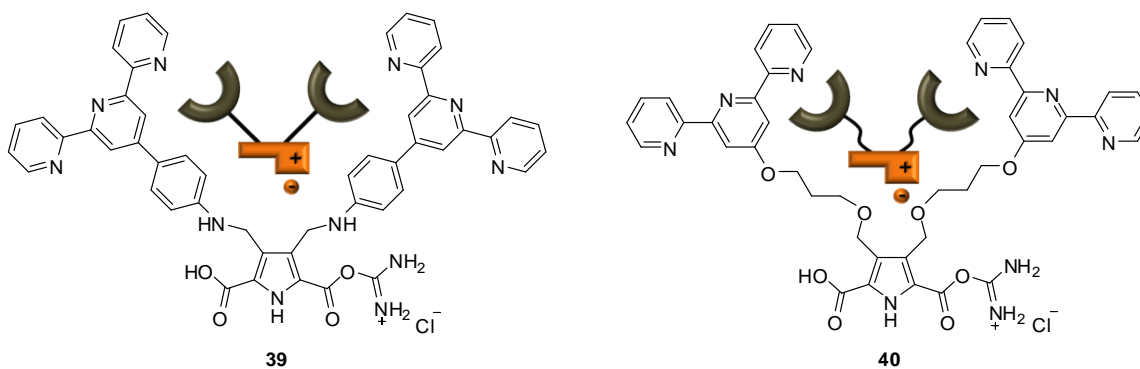


Abb. 3.11 Zwei mögliche Zielmonomere **39** und **40**.

Sie unterscheiden sich im Linker zwischen den gewählten Terpyridinliganden und dem Zwitterion. Monomer **39** weist einen starren Phenyllinker auf, so dass eine intramolekulare Komplexierung der beiden Liganden nahezu ausgeschlossen werden kann und sich folglich ein geordnetes Polymernetzwerk ausbilden sollte. Das Monomer **40** hat einen flexibleren Propandiollinker was die Möglichkeit zur nicht erwünschten intramolekularen

Komplexierung bietet. Allerdings könnte gerade die Flexibilität des Monomers **40** Ursache für interessante nicht vorhersagbare Architekturen werden.

3.3.2 Bausteine für heterotopische Monomere mit Chromophoren

Die gewonnenen Erkenntnisse aus der Darstellung und Analyse des linearen Metallo-supramolekularen Polymers aus Abschnitt 3.1 sollen dazu verwendet werden, eine neue Syntheseroute und erste Bausteine für die Funktionalisierung von Monomer **27** mit verschiedenen Chromophoren zu entwickeln. Für erste Testansätze sollen ein Oligophenylen **41** und ein Morpholin-substituiertes Perylenchromophor **42** dienen. Oligophenylene und Perylene sind Gegenstand der aktuellen Forschung und eignen sich gut als Lichtsammelsysteme.^[36,28,121] Morpholin wurde als Substituent gewählt um die Löslichkeit in polaren Solventien zu gewährleisten. Die beiden möglichen Zielmonomere **43** und **44** sind in Abbildung 3.12 gezeigt.

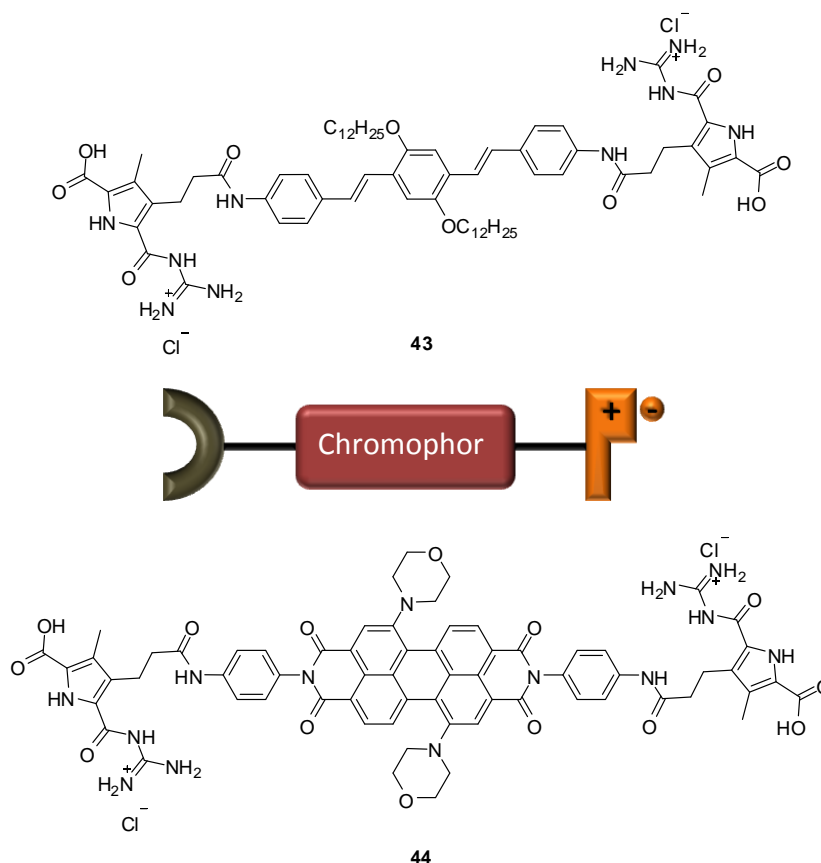


Abb. 3.12 Zwei mögliche Zielmonomere **43** und **44** mit Perylen und Oligophenylen Chromophoren funktionalisiert.

Die vielleicht in Zukunft daraus entstehenden Polymere könnten als Lichtsammelsysteme für Solarzellen verwendet werden.

3.3.3 Monomere für Metallo-supramolekulare Polymere mit interessanten geometrischen Strukturen und photophysikalischen Eigenschaften

Das letzte Teilprojekt ist eine Kooperation mit dem Arbeitskreis *Albrecht* (RWTH Aachen), in dessen Gruppe eine Reihe von dimeren Catechol- und Hydroxychinolinliganden entwickelt und deren Komplexierungsverhalten untersucht wurden.

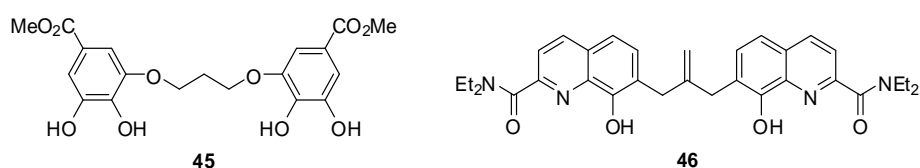


Abb. 3.13 Zwei von Albrecht et al. entwickelte dimere Catechol- **45** und Hydroxychinolinliganden **46**.

So bilden diese Verbindungen stabile Komplexe mit Metallionen wie z.B. Ytterbium(III), Erbium(III) oder Neodym(III) aus und haben gleichzeitig hochinteressante photophysikalische Eigenschaften (z.B. Emitter im nahen Infrarotbereich).^[92,93,122,123] Ziel des Projektes ist es, diese Liganden mit Zwitterion **1** zu koppeln und anschließend durch Metallzugabe zu polymerisieren. In unserer Arbeitsgruppe sollen erste Kupplungsreaktionen für die denkbaren Zielmonomere **47-49** getestet werden.

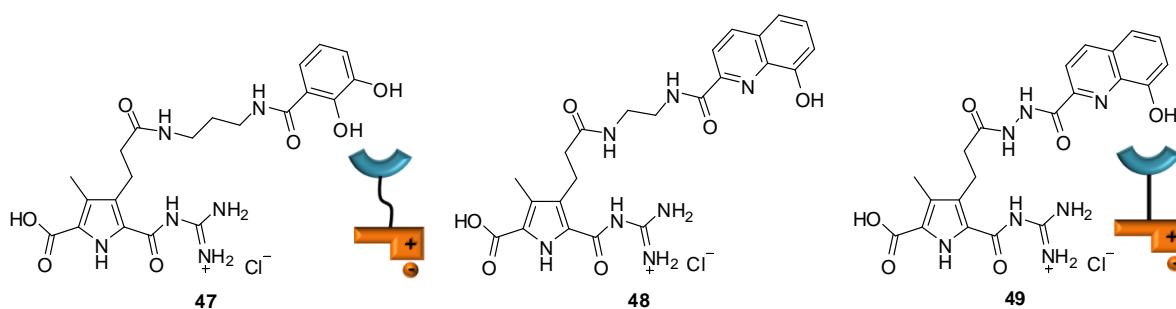


Abb. 3.14 Mögliche Zielmonomere **47-49** zur Darstellung verzweigter Polymere mit photophysikalischen Eigenschaften.

4. DURCHFÜHRUNG UND DISKUSSION

In diesem Kapitel werden die durchgeführten Synthesen und Analysen der einzelnen Projekte diskutiert. Dabei werden aufgetretene Probleme und Sackgassen angesprochen und gegebenenfalls auch Verbesserungsvorschläge erarbeitet. Bei jedem Projekt werden zuerst die Synthesen erörtert und anschließend die dazugehörigen Analysen diskutiert, wobei an dieser Stelle vor allem die Interpretationen der Messergebnisse erfolgen wird. Die vollständigen Angaben und Versuchsbedingungen zu den durchgeführten Messungen befinden sich im Anhang. Zudem beinhaltet dieses Kapitel für viele Analysen eine kurze Einführung in die dazugehörige Methodik, um einen Überblick zu schaffen, welche Informationen mit der jeweiligen Methode über die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle gewonnen werden können. Es wird nicht näher auf Standard Analysetechniken wie ^1H -, ^{13}C -, ROESY-NMR Spektroskopie, (hochauflösende) Massenspektrometrie, UV-Vis-Spektroskopie und FT-IR Spektroskopie eingegangen. Für den Fall, dass eine Messung mit Hilfe eines Kooperationspartners durchgeführt wurde, wird dies im Text erwähnt. Alle anderen Messungen wurden eigenständig und ohne fremde Beteiligung durchgeführt. Das Ende der einzelnen Projekte bildet bei Bedarf ein kurzer Vorschlag für weiterführende Synthesen.

4.1 EIN REVERSIBLES LINEARES METALLO-SUPRAMOLEKULARES POLYMER MIT ORTHOGONALEN BINDUNGSSTELLEN

Das Ziel dieses Projektes war die Darstellung eines linearen Nanopolymers mit orthogonalen Bindungsstellen, welches sich in polaren Lösemitteln stabil verhält. Ausgehend vom selbstkomplementären Zielmonomer **27** sollte sich dieses Polymer pH-Wert vermittelt und nach Metallzugabe spontan in Lösung ausbilden. Anschließend sollte das Verhalten und die reversible Beeinflussbarkeit dieser supramolekularen Architektur mit einer Reihe von Messmethoden (z.B. Viskosimetrie, Kryo-TEM, SANS, etc.) untersucht werden.

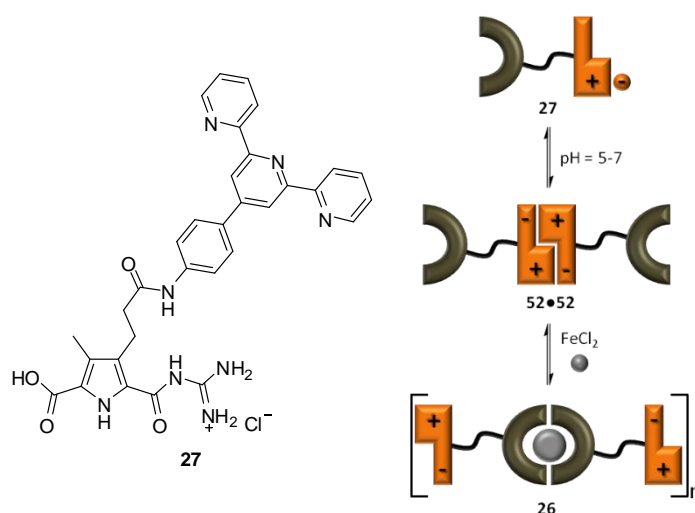


Abb. 4.1 Zielmonomer **27** (links), schematische Darstellung der Polymerisierung nach pH Einstellung und Metallzugabe (rechts).

4.1.1 Darstellung der Vorstufe **50** und dessen Eisenkomplex **51**

Zunächst wird die Darstellung der geschützten Vorstufe **50** und deren Metallkoordination diskutiert. Die Synthese der beiden Edukte **28** und **36** gelang bereits in der Diplomarbeit und wird deshalb nicht weiter erläutert.^[124]

Die Umsetzung der Carbonsäure **36** mit dem Amin **28** zum geschützten Monomer **50** gelang mit dem Kupplungsreagenz HATU. Der entscheidende Schritt bei der Aufarbeitung war das Waschen des Rohproduktes mit Methanol, da das gewünschte Produkt **50** darin nahezu unlöslich ist, während alle Verunreinigungen und Nebenprodukte dagegen gut löslich sind. Verbindung **50** wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 48 % erhalten. Die Ausbeuteverluste lassen sich hauptsächlich mit nicht umgesetzten Edukten erklären, doch auch längere Reaktionszeiten von über zwei Wochen oder Erhitzen führten zu keiner höheren Ausbeute. Anschließend wurde das Komplexierungsverhalten der Vorstufe **50** mit Eisen(II)chlorid untersucht, um erste Informationen (wie z.B. Stöchiometrie, Komplexierungsstärke und Molekülgröße) über diese Bindungsstelle zu erhalten.

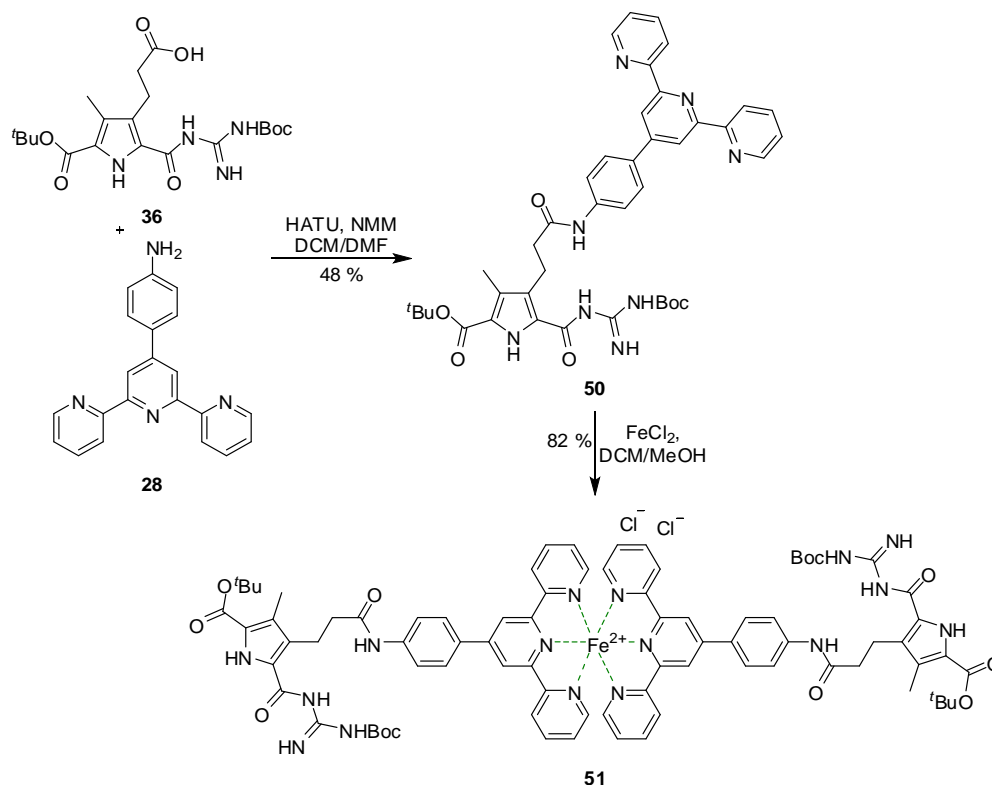


Abb. 4.2 Darstellung der geschützten Vorstufe **50** und deren anschließende Komplexierung mit Eisen(II)chlorid zur Koordinationsverbindung **51**.

Sofort nach Zugabe von Eisen(II)chlorid zu der farblosen Lösung des geschützten Monomers **50** wurde die Lösung dunkel blau-violett, was laut Literatur charakteristisch für eine Eisen-Terpyridin Koordination ist.^[91] Nach Aufarbeitung wurde der gewünschte Komplex **51** mit 82 % Ausbeute als violetter Feststoff erhalten. Da die Bildung von Metallkomplexen für die Arbeit unserer Forschungsgruppe völliges Neuland war, wird im Folgenden die Metallkoordination **51** neben dem Zielpolymer **26** vertieft beschrieben.

4.1.2 Analyse des Komplexierungsverhalten der Vorstufe **50** mittels physikalisch-chemischer Methoden

Im Vergleich der ^1H -NMR Spektren in $\text{DMSO-}d_6$ von Vorstufe **50** mit Komplex **51** wurden die durch die Metallkoordination verursachten signifikanten Peakverschiebungen der zum Terpyridinsystem gehörenden Protonen beobachtet. Dies zeigt, dass die Eisenkomplexierung erfolgreich war.

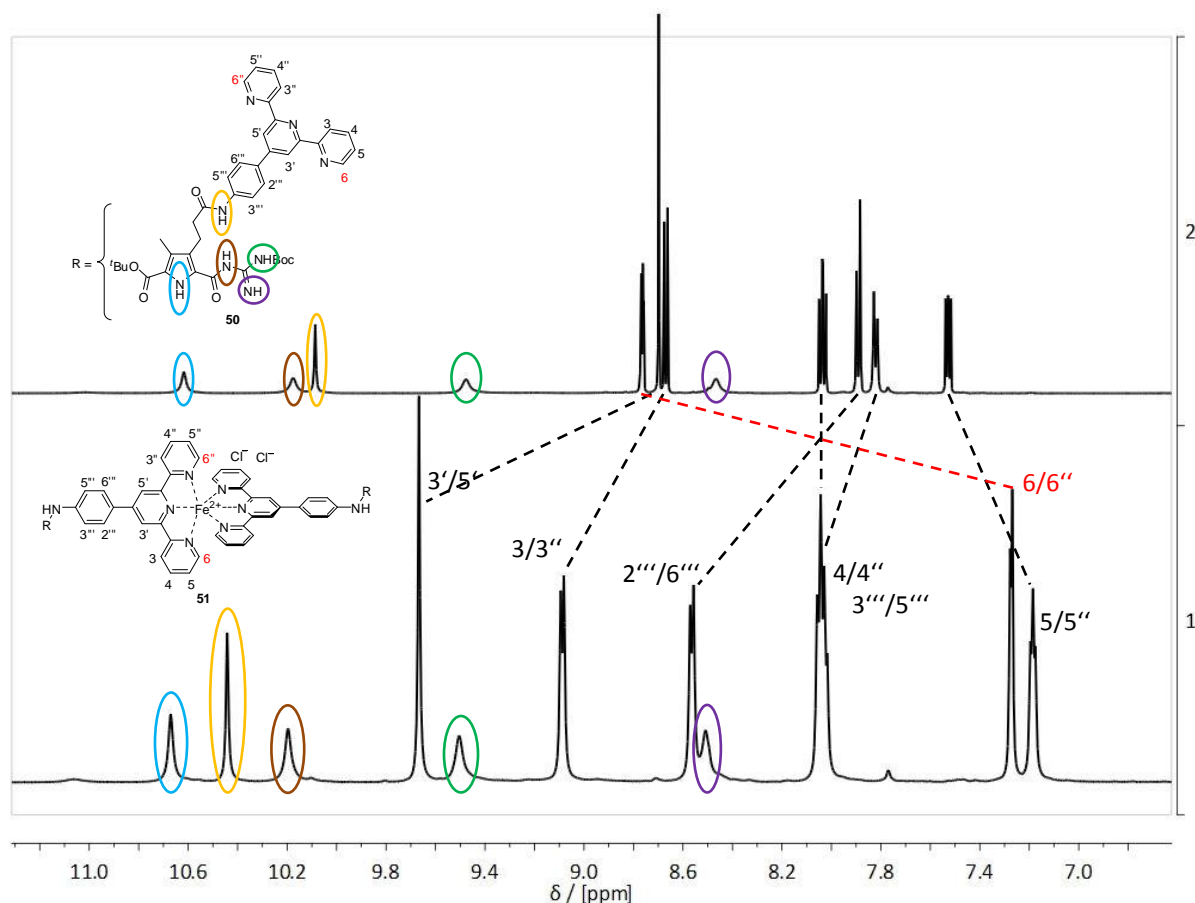


Abb. 4.3 Vergleich der Signalverschiebungen in Ausschnitten aus den ^1H -NMR Spektren der Vorstufe **50** und dem Metallkomplex **51**. Adapted with permission from Chem. Commun. **2009**, 698-700. Copyright 2008 Royal Society of Chemistry.

Besonders deutlich und charakteristisch ist die Hochfeldverschiebung der Protonen 6/6'' (rot), da diese nahe dem Metallzentrum sind und vor allem in den Einflussbereich des aromatischen Ringsystems des benachbarten Liganden kommen.^[91] Im Gegensatz zu den Terpyridin-Protonen gab es für die Pyrrolfunktion und alle Guanidin-Protonen nach der Eisenzugabe keine Peakverschiebungen. Demzufolge beeinflusst die geschützte Bindungsstelle des Zwitterions die Eisenkoordination nicht.

Um Informationen über die Größe der beiden Moleküle **50** und **51** in Lösung zu erhalten, wurden Messungen mit Hilfe der diffusionsgerichteten NMR Spektroskopie (DOSY, **d**iffusion **o**rdere**d s**pectroscopy) durchgeführt.^[125-129] In Lösung gibt es für Moleküle generell zwei unterschiedliche Möglichkeiten sich zu bewegen, die Rotation und die Translation. Die translatorische Bewegung ist als Brownsche Molekularbewegung bekannt und wird oft vereinfacht als Diffusion bezeichnet. In der DOSY-NMR Spektroskopie können

Diffusionskoeffizienten von Molekülen oder supramolekularen Verbindungen mit Hilfe von gepulsten Feldgradienten gemessen werden.^[130-132] Unter vorgegebenen Bedingungen (Viskosität des Lösemittels und Temperatur) hängen diese Diffusionskoeffizienten von der Größe und der Form der Moleküle oder Aggregate ab. Den allgemeinen mathematischen Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizient und Größe einer Verbindung beschreibt die Einstein-Smoluchowski Gleichung.

$$D = \frac{k_b T}{f}$$

Gl. 4.1 *Einstein-Smoluchowski Gleichung.*

Hierbei ist D der zu messende Diffusionskoeffizient, k_b die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur. Die Form bzw. Struktur des zu untersuchenden Moleküls geht durch f, den hydrodynamische Friktionskoeffizient (Reibungskoeffizient), in die Gleichung ein. Für globuläre Moleküle in einem kontinuierlichen Medium der Viskosität η wird f durch die Stokes Gleichung beschrieben.

$$f = 6\pi\eta r_H$$

Gl. 4.2 *Mathematische Beschreibung der Stokes Gleichung.*

Wobei r_H den hydrodynamischen Radius (Stokes Radius) des Moleküls darstellt. Durch Kombination der Gleichungen (4.1) und (4.2) erhält man die Stokes-Einstein Gleichung (4.3), die den Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizienten und der Größe eines globulären Teilchens herstellt.

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta r_H}$$

Gl. 4.3. *Stokes-Einstein Beziehung.*

Die durchgeführten DOSY-NMR Messungen deuten darauf hin, dass eine Eisenkomplexierung stattgefunden hat. In DMSO- d_6 betrug die Diffusionskonstante für Vorstufe **50** ($c = 25$ mM) $D = 1.39 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ($\log D = -9.86$) und verringerte sich nach Zugabe von 0.6 Äquivalenten Eisen(II)chlorid für Komplex **51** ($c = 13$ mM) auf $D = 8,71 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$

($\log D = -10.06$). Durch Verwendung der Stokes-Einstein Gleichung wurde als erste Näherung die Molekülgröße berechnet.^[125] Der ermittelte hydrodynamische Radius von $r_H = 0.8$ nm für Verbindung **50** vergrößerte sich nach der Metallzugabe auf $r_H = 1.3$ nm für den Komplex **51**, was aufgrund der deutlichen Molekülvergrößerung auf eine Komplexbildung hinweist.

ROESY-NMR Messungen bestätigen die Metallkomplexbildung ebenfalls und deuten auf eine 2:1 (Ligand:Metall) Stöchiometrie hin. Die drei Pyridinarenomaten stehen im freien Ligand **50** jeweils in der thermodynamisch günstigeren *trans*-Stellung zueinander. Die *cis*-Stellung ist wegen der sterischen und elektrostatischen Abstoßung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome und einer Abstoßung der H3/H3'' mit H3'/H5' Protonen weniger bevorzugt (Abb. 4.4).

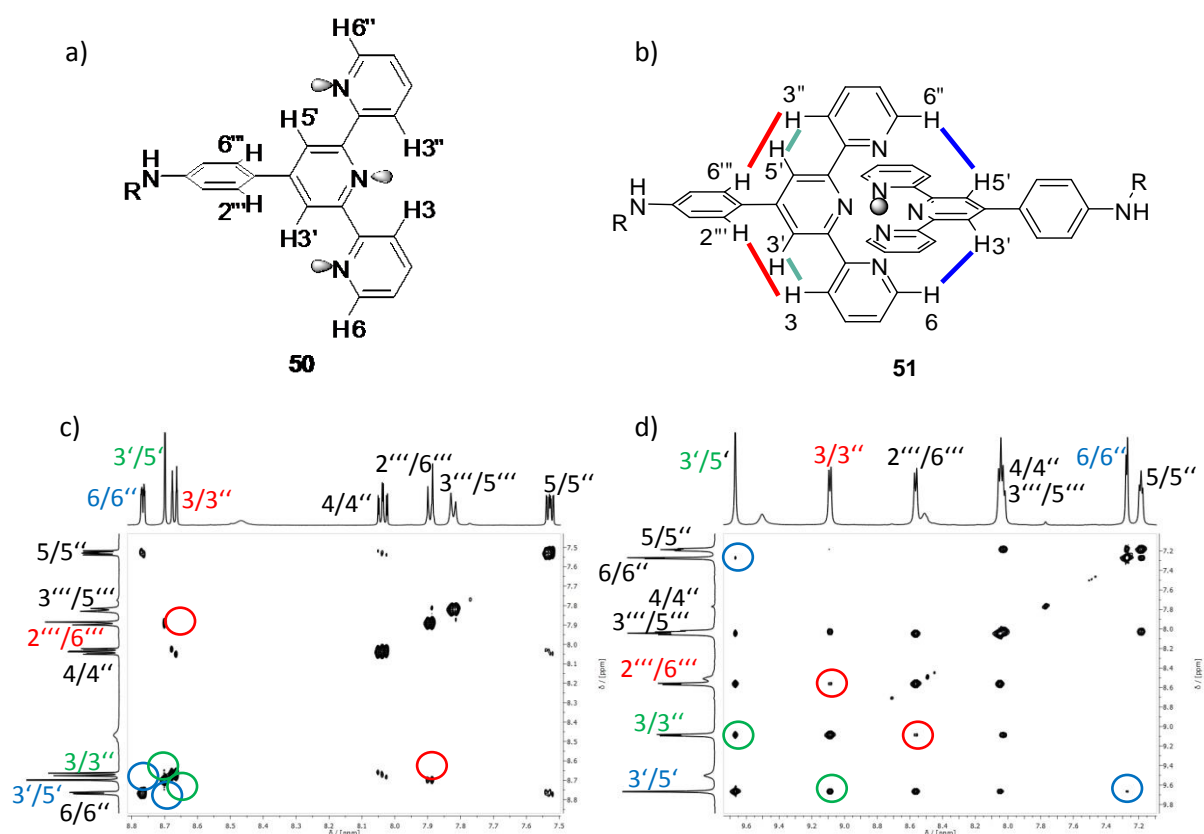


Abb. 4.4 Schematischer Vergleich der räumlichen Struktur von Vorstufe **50** (a) mit dem Bis-Komplex **51** (b) und Vergleich von Ausschnitten der ROESY Spektren von **50** (c) mit **51** (d).

Nach einer erfolgreichen Metallkomplexbildung sollten die Pyridinfunktionen in *cis*-Stellung stehen und es müssten sich, aufgrund der veränderten räumlichen Nähe einiger Protonen, charakteristische Kreuzpeaks ergeben. So bestätigen die gefundenen Peaks

zwischen H3/H3'' mit H2'''/H6''' (rot) und H3/H3'' mit H3'/H5' (grün) die *cis*-Stellung im Komplex **51**. Die Ausbildung eines Bis-Komplexes **51** zeigt der Kreuzpeak zwischen den H6/H6'' mit H3'/H5' (blau) Protonen, die jeweils aus unterschiedlichen Liganden stammen.

Zur genaueren Bestimmung der Stöchiometrie und der Komplexbildungskonstante wurde eine UV-Vis Titration durchgeführt. Zu einer Lösung des geschützten Monomers **50** ($c = 0.06$ mM) in DMSO wurden schrittweise zunehmende Äquivalente von Eisen(II)chlorid ($c = 2.0$ mM, DMSO) titriert und jeweils ein Spektrum aufgenommen. Nach jeder Metallzugabe wurde 30 Minuten gewartet um sicher zu gehen, dass das zugegebene Eisen vollständig komplexiert wurde.

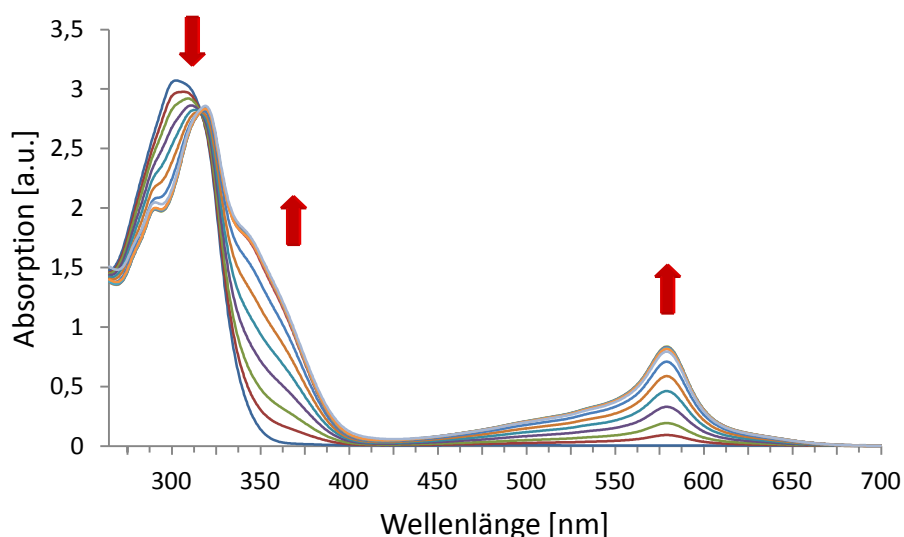


Abb. 4.5 Veränderungen der UV-Vis Absorption von Vorstufe **50** nach Zugabe von Eisen(II)chlorid.

Die gemessenen Spektren zeigen das Auftreten und den Anstieg einer charakteristische Metall-Ligand-Charge-Transfer-Bande (MLCT) mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda = 580$ nm, was auch ursächlich für die blau-violette Färbigkeit der Verbindung ist.^[91] Die Bande bei $\lambda \approx 300$ nm entsteht durch Überlagerung des aromatischen π -Systems des Liganden und des Pyrrols. Deren Intensität verringert sich im Laufe der Titration und verschiebt sich bathochrom. Diese farbvertiefende Verschiebung wird durch das Metallkomplexierte Terpyridinsystem verursacht.^[91] Ein isobestischer Punkt bei $\lambda = 316$ nm zeigt, dass nur zwei verschiedene Verbindungen in Lösung vorlagen, einerseits der freie Ligand **50** und andererseits der Metallkomplex **51**.

Eine Auftragung der Absorption der Wellenlängen 360 nm und 580 nm gegen die Äquivalente von Eisen(II)chlorid zeigt zunächst einen linearen Anstieg und ab einer Zugabe von ca. 0.5-0.7 Äquivalenten Metall ein erwartetes Plateau, welches das Vorhandensein eines 2:1 (Ligand:Metall) Komplexes bestätigt. Eine quantitative Auswertung der spektralen Veränderungen während des Titrationsverlauf wurde mit der Software SPECFIT/32 durchgeführt und ergab eine Komplexbildungskonstante von $K_2 > 10^8 \text{ M}^{-2}$ für eine 2:1 (Ligand:Metall) Spezies. Diese Größenordnung liegt im Bereich bereits bekannter Terpyridineisenkomplexe.^[53,91]

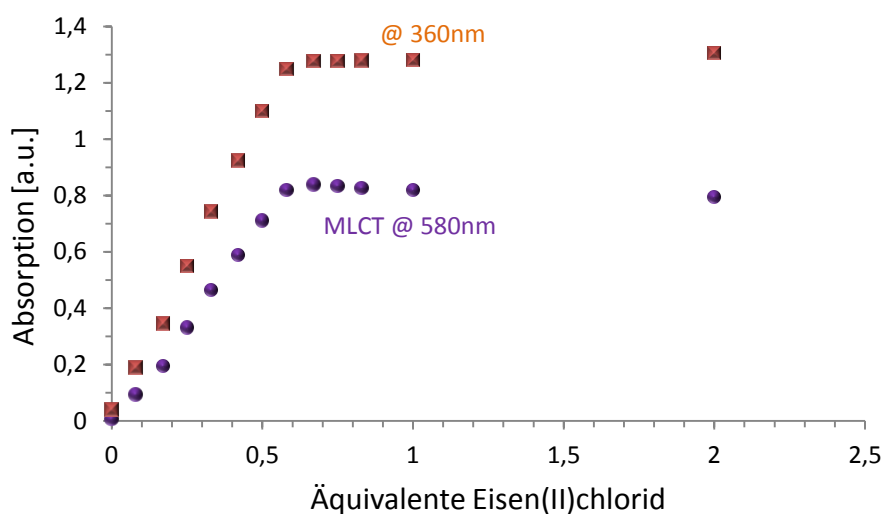


Abb. 4.6 Veränderungen des UV-Vis Absorptionsverlauf bei 360 nm und 580 nm.

Insgesamt konnte durch die verschiedenen Analysen (¹H-NMR, DOSY, ROESY, UV-Vis Spektroskopie) gezeigt werden, dass sich der gewählte Terpyridinligand **50** prinzipiell für den Bau eines linearen Metallo-supramolekularen Polymers eignen sollte.

4.1.3 Die Darstellung des linearen Zielpolymers **26**

Die Entschüttung der Verbindung **50** zum Monomer **27** gelang mit Trifluoressigsäure und anschließender Umsalzung mit 1 M Salzsäure. Bei dieser Darstellung war die lange Reaktionszeit von zwei Wochen bis zur vollständigen Entschüttung ungewöhnlich. Die heteroditopische Zielverbindung **27** wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 91 % erhalten.

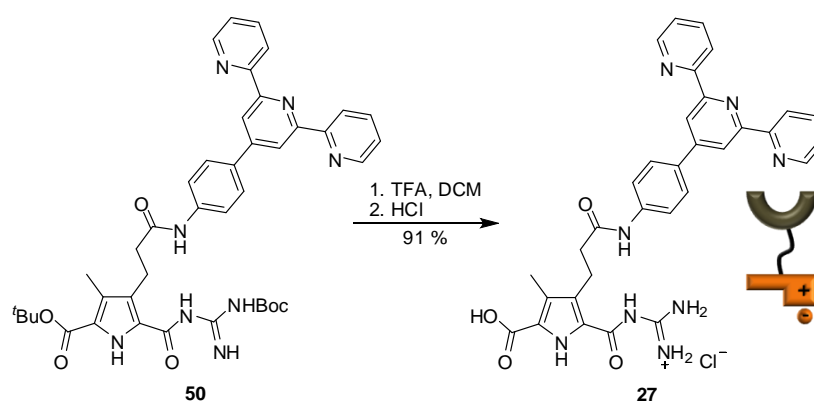


Abb. 4.7 Entschützung von Vorstufe **50** zum Zielmonomer **27**.

Ausgehend vom Monomer **27** sollten sich nun pH vermittelt Dimere **52•52** (Weg A) oder bei Zugabe von Eisen(II)chlorid Komplexverbindungen **53** ausbilden (Weg B). Sobald jeweils auch das zweite „Signal“ vorhanden ist (pH-Wert, Eisen), müssten sich lineare Polymere **26** ausbilden. In Abbildung 4.8 sind die einzelnen Aggregationsstufen und deren reversible Beeinflussbarkeit durch externe Stimuli schematisch gezeigt.

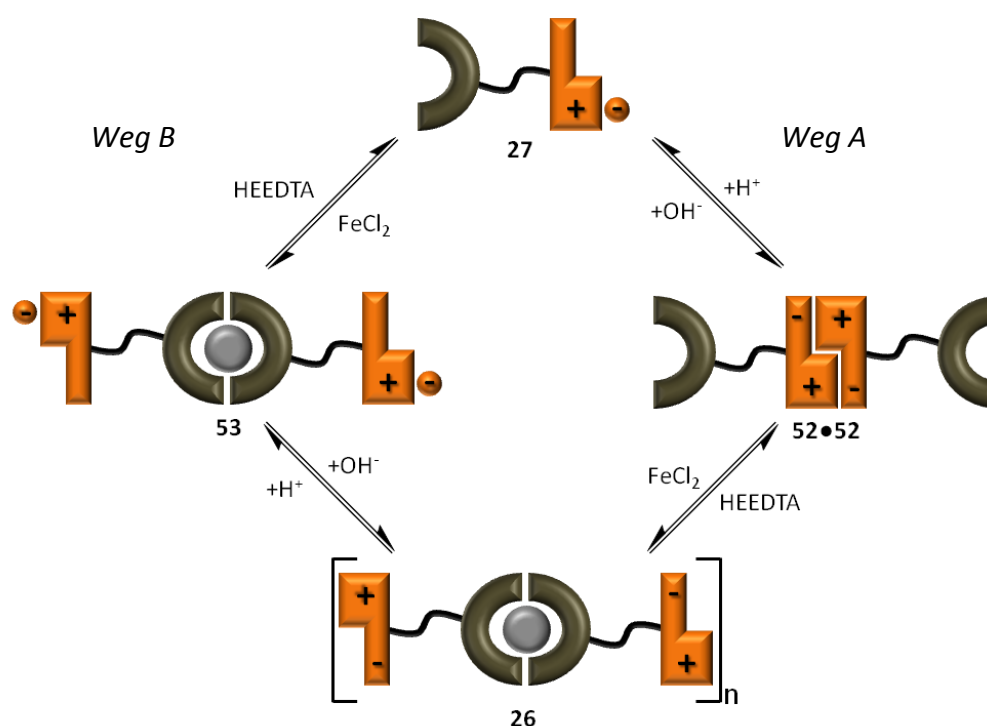


Abb. 4.8 Schematische Darstellung der Selbstorganisationsprozesse des heteroditopischen Monomers **27** durch externe Stimuli.

Die Polymerisation sollte aufgrund der nicht kovalenten Charaktere der beiden Bindungsstellen von Monomer **27** reversibel steuerbar sein. So sollte die zwitterionische Bindungsstelle leicht durch Änderung des pH-Wertes beeinflussbar sein und die Eisenkoordination müsste sich durch Zugabe eines starken Chelatliganden wie HEEDTA **29** ebenfalls reversibel steuern lassen.

Im Folgenden wird zunächst die präparative Darstellung des Dimers **52•52**, des Komplexes **53** und des Polymers **26** beschrieben. Im Anschluss daran werden sowohl deren Charakterisierung als auch deren unterschiedliches Aggregationsverhalten und die daraus resultierenden Auswirkungen auf die Eigenschaften diskutiert. Hierbei wird vor allem auf das Verhalten des Polymers **26** in polarer Lösung eingegangen.

Das Monomer **27** wurde in einem Wasser/Methanol Gemisch fein suspendiert. Anschließend wurde mittels langsamer Zugabe von verdünnter Natronlauge ein pH-Wert zwischen 5-7 eingestellt, wodurch sich sofort ein flockiger Niederschlag gebildet hatte. Das Zwitterion **52** konnte als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 68 % gewonnen werden. Letztlich erfolgte die Polymerisation durch Zugabe von 0.6 Äquivalenten Eisen(II)chlorid zu einer Lösung des Dimers **52•52** in DMSO. Die zuvor farblose Lösung änderte direkt nach der Metallzugabe ihre Farbe nach blau-violett, was für eine erfolgreiche Eisen(II)-Terpyridin Koordination sprach. Nach Aufarbeitung konnte das Polymer **26** als violett metallisch schimmernder Feststoff mit einer Ausbeute von 85 % gewonnen werden.

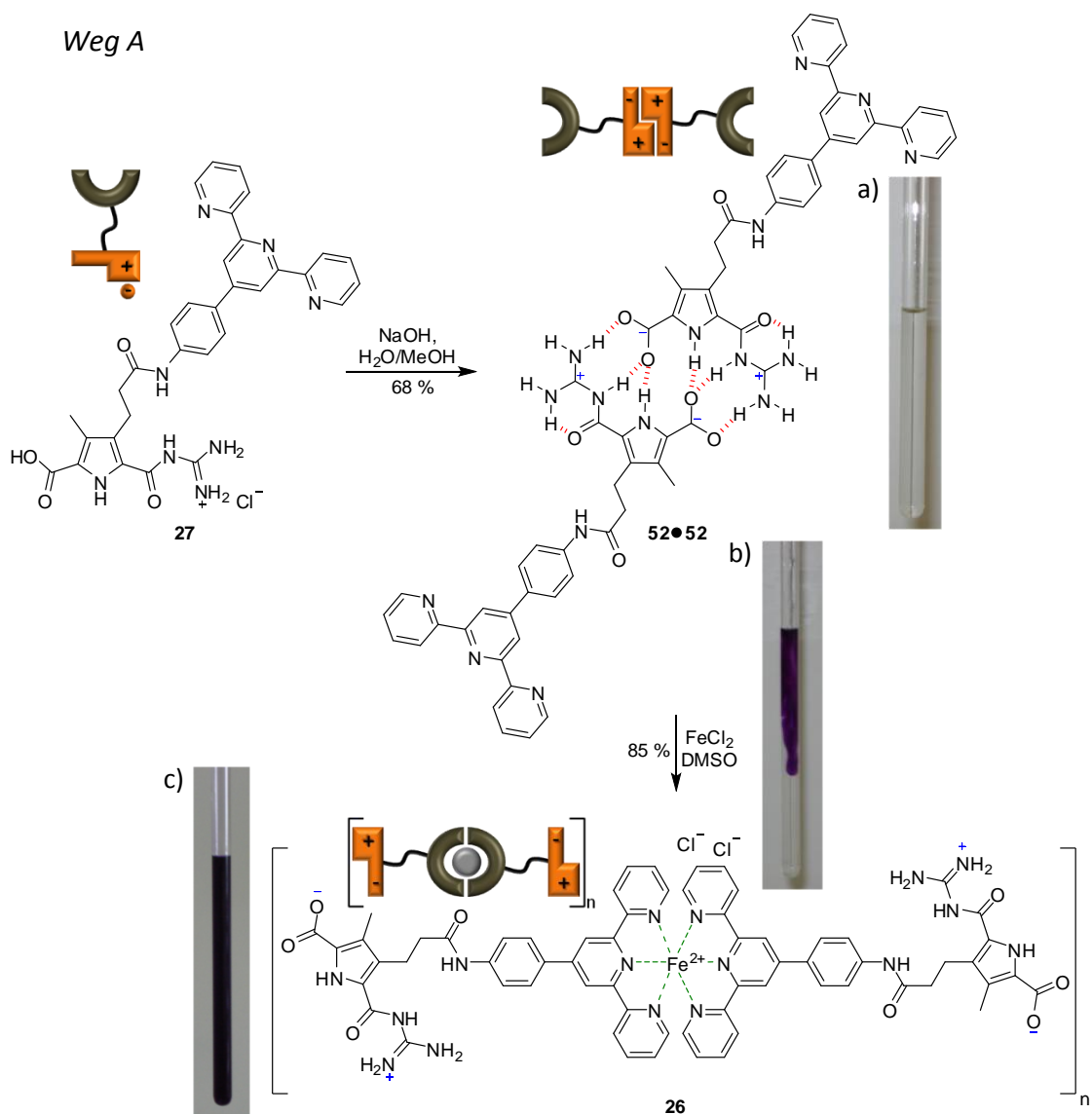


Abb. 4.9 Darstellung des Polymers **26** via Dimer **52•52** (Weg A). Die Bilder der Lösungen in DMSO zeigen den Farbumschlag vor, während und nach der Polymerisation. Bild a) zeigt die farblose Lösung vom Dimer **52•52**, Bild b) die Polymerisation während der Zugabe von Eisen(II)chlorid und Bild c) die blau-violette Lösung des Polymers **26**. Picture c) reprinted with permission from Chem. Commun. **2009**, 698-700. Copyright 2008 Royal Society of Chemistry.

Die Reihenfolge der externen Stimuli kann auch umgekehrt werden (*vice versa*), d.h. zuerst Eisenzugabe und dann Einstellung des pH-Wertes. Hierzu wurden zur Ausbildung des Komplexes **53** zu einer DMSO-Lösung des Monomers **27** 0.6 Äquivalente Eisen(II)chlorid gegeben, was wiederum sofort in einer Farbänderung nach blau-violett mündete. Nach Aufarbeitung wurde der Komplex **53** als violett metallisch schimmernder Feststoff mit einer Ausbeute von 84 % erhalten. Schließlich führte eine Einstellung des pH-Wertes der wässrigen

Lösung der Koordinationsverbindung **53** auf 5-7 zu einer Ausbeute von 87 % des Polymers **26**.

Weg B

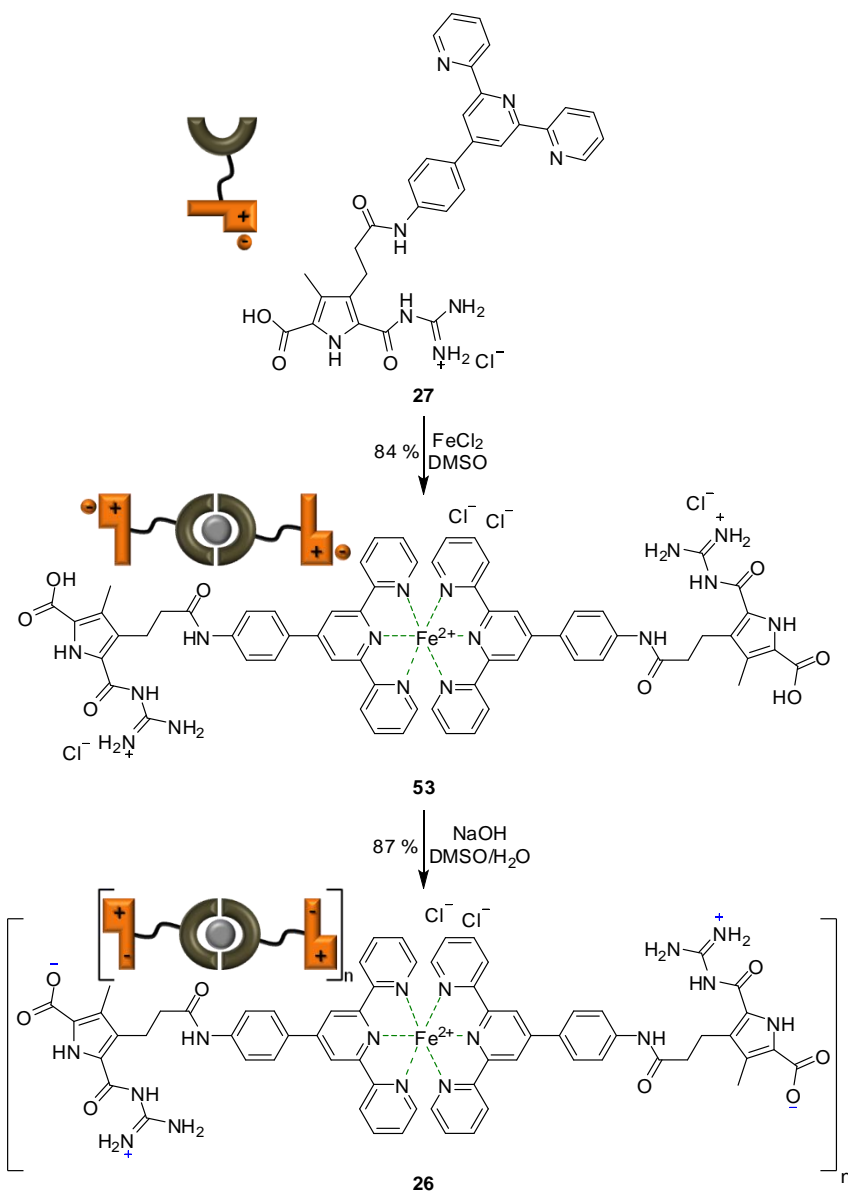


Abb. 4.10 Darstellung des Polymers **26** via Komplexverbindung **53** (Weg B).

Es konnte demnach gezeigt werden, dass beide präparativen Synthesewege A und B zur Darstellung des Polymers **26** möglich sind.

4.1.4 Die Analyse und Charakterisierung des Zielpolymers **26** mittels physikalisch-chemischer Methoden

In diesem Kapitel werden zunächst die Bindungsstellen des Polymers **26** analysiert. Sind diese beispielsweise orthogonal zueinander oder beeinflussen sie sich gegenseitig? Liegt im Polymer **26** eine 2:1 (Ligand:Metall) Stöchiometrie vor und bildet sich gleichzeitig, wie gewünscht, die dimere Aggregation der zwitterionischen Bindungsstelle aus? Nach einer ersten Charakterisierung sollen im weiteren Verlauf detailliertere Informationen über die Selbstorganisationsprozesse und die Eigenschaften des Polymers **26** gegeben werden. Gibt es einen stabilen polymeren Molekülverbund in polaren Lösemitteln und wie wird das makroskopische Fließverhalten der Lösung davon beeinflusst? Wie entsteht beziehungsweise sieht dieser Molekülverbund aus (z.B. lange Fäden oder Knäuel)? Nach welchem Mechanismus verläuft die Polymerisation? Diese und weitere Fragen sollen auf den nächsten Seiten beantwortet werden.

¹H-NMR Spektroskopie

Durch den Vergleich der ¹H-NMR Spektren des Monomers **27**, des Dimers **52•52**, des Komplexes **53** und des Polymers **26** können Informationen erhalten werden, ob eine oder ob keine gegenseitige Beeinflussung der beiden Bindungsstellen vorhanden ist. Alle Spektren wurden in DMSO-*d*₆ aufgenommen. Zunächst wird das Spektrum des Monomers **27** mit dem des Dimers **52•52** verglichen (Abb. 4.11). Wie erwartet erfolgten für das Dimers **52•52** charakteristische Protonenverschiebungen nur für die zwitterionische Bindungsstelle. Für die Ausbildung der dimeren Struktur ist hierbei besonders die Verschiebung des Amid-Protons (pink) zu tieferem Feld signifikant.^[62,64] Alle zum Terpyridin gehörenden Protonen erfahren nahezu keine Verschiebung. Dies zeigt, dass weder die zwitterionische Dimerisierung durch den Liganden noch der Ligand durch die zwitterionische Dimerisierung beeinflusst wird.

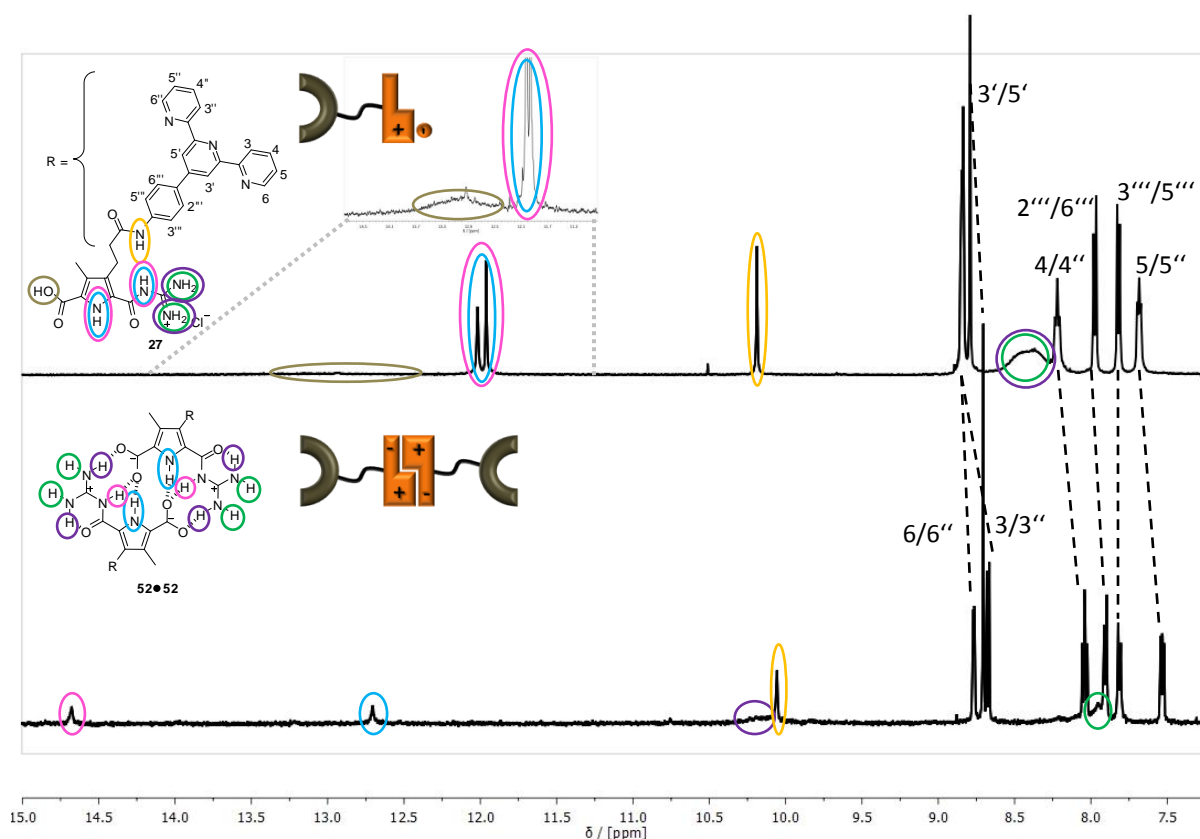


Abb. 4.11 Vergleich der Peakverschiebungen in Ausschnitten aus den ^1H -NMR Spektren von Monomer **27** und des Dimers **52•52**.

Der Vergleich von Monomer **27** mit dem Komplex **53** zeigt eine umgekehrte Situation (Abb. 4.12). Hier wurden für den Komplex **53** nur charakteristische Protonenverschiebungen für den Liganden beobachtet. Besonders signifikant für die erfolgreiche Eisenkomplexierung ist die Hochfeldverschiebung der Protonen 6/6'' (rot), da sich diese in der Nähe des Metallzentrums befinden und deshalb verstärkt in den Einflussbereich des aromatischen Ringsystems des benachbarten Liganden kommen.^[91] Im Gegensatz zu den Terpyridin-Protonen traten für die zur zwitterionischen Bindungsstelle gehörenden Protonen keine Peakverschiebungen auf. Demzufolge wird die Eisenkoordination nicht durch die zwitterionische Bindungsstelle beeinflusst.

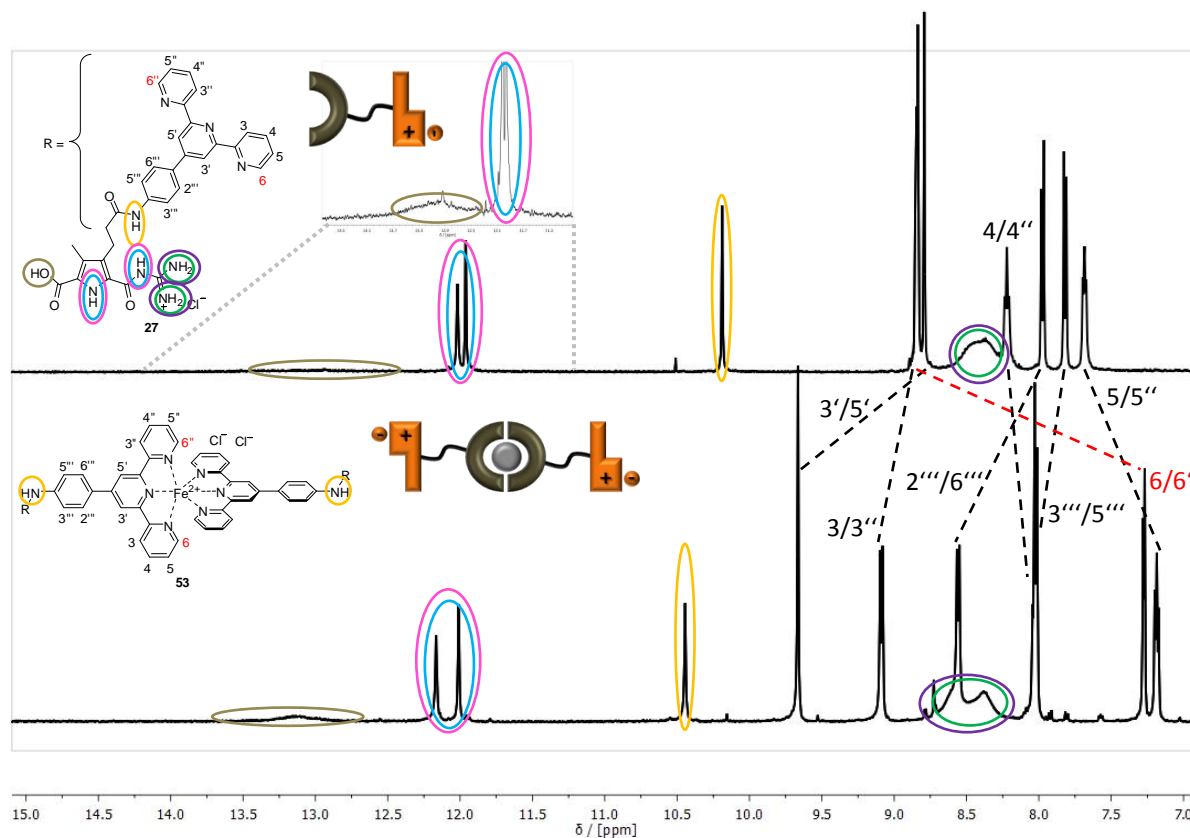


Abb. 4.12 Vergleich der Peakverschiebungen in Ausschnitten aus den ^1H -NMR Spektren von Monomer **27** und des Komplexes **53**.

Letztlich zeigt das ^1H -NMR Spektrum des Polymers **26** im Vergleich zu dem des Monomers **27** sowohl die charakteristischen Peakverschiebungen des Zwitterions als auch der Eisenkoordination (Abb. 4.13). Demnach gibt es keine gegenseitige Beeinflussung oder Störung der beiden Bindungsstellen.

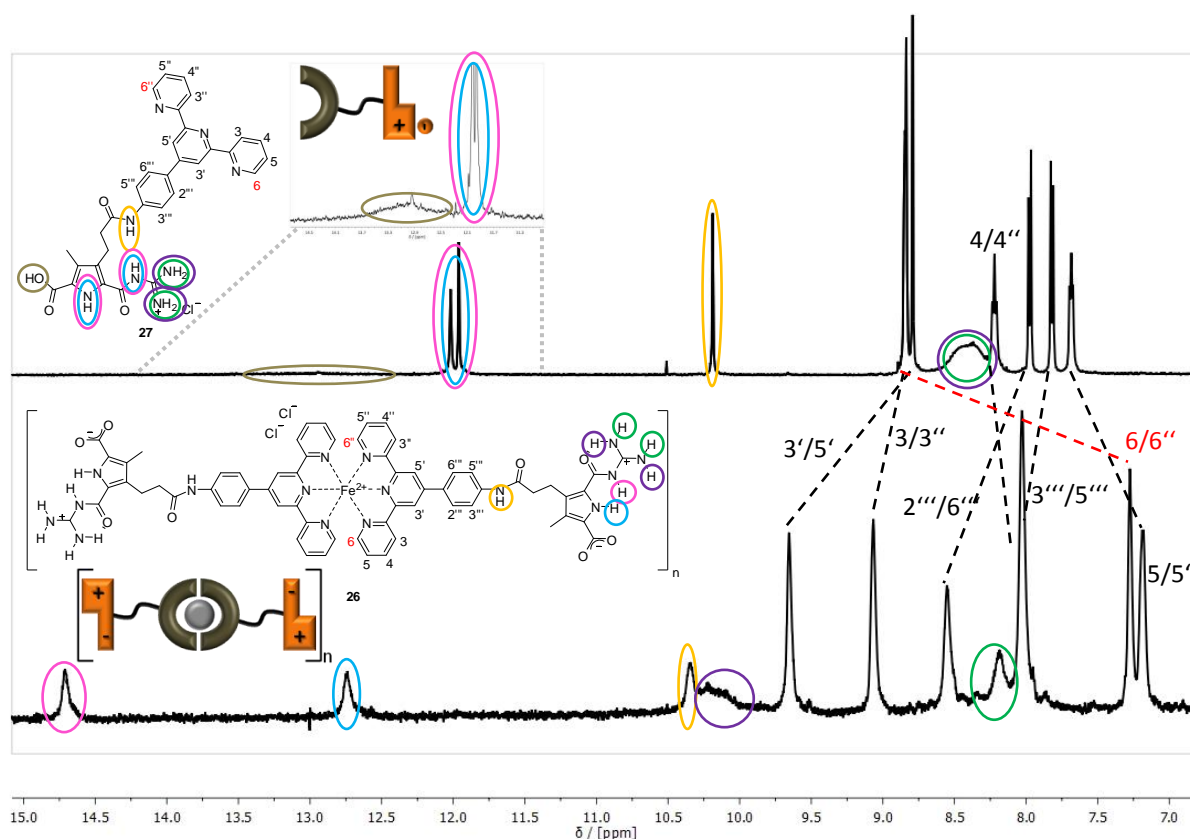


Abb. 4.13 Vergleich der Peakverschiebungen in Ausschnitten aus den ^1H -NMR Spektren von Monomer **27** und des Polymers **26**.

Insgesamt konnte durch den Vergleich der ^1H -NMR Spektren des Monomers **27**, des Dimers **52•52**, des Komplexes **53** und des Polymers **26** gezeigt werden, dass sowohl für die Dimerisierung als auch die Komplexbildung des Eisens die charakteristischen Peakverschiebungen vorhanden sind und dass sich beide Bindungsstellen nicht gegenseitig beeinflussen, sondern sich vollkommen orthogonal zueinander kontrollieren lassen.

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden viele konzentrationsabhängige Messungen diskutiert. Zum leichteren Vergleich aller Messwerte beziehen sich alle Konzentrationsangaben auf die eingesetzten Äquivalente des Monomers **27**. Beispielsweise bedeutet die Angabe ein Liter einer 0.5 mM Lösung des Polymers **26**, dass dieses aus 0.5 mmol Monomeren **27** entstanden ist, das gleiche gilt für das Dimer **52•52** (ein Liter 0.5 mM Dimer **52•52** bedeutet, dass dieses aus 0.5 mmol Monomeren **27** entstanden ist) und den Komplex **53** (ein Liter 0.5 mM Komplex **53** bedeutet, dass dieses aus 0.5 mmol Monomeren **27** entstanden ist).

UV-Vis Spektroskopie

Zur Bestimmung der Stöchiometrie der Eisenkoordination im Polymer **26** und deren Komplexbildungskonstante wurde eine UV-Vis Titration durchgeführt. Zu einer Lösung des Dimers **52•52** ($c = 0.06 \text{ mM}$) in DMSO wurden schrittweise zunehmende Äquivalente von Eisen(II)chlorid ($c = 2.0 \text{ mM}$, DMSO) titriert und jeweils ein Spektrum aufgenommen. Nach jeder Metallzugabe wurden 30 Minuten gewartet um sicher zu gehen, dass das zugegebene Eisen vollständig komplexiert wurde. Die Auswertung ergab eine sehr ähnliche Situation wie bei der UV-Vis Titration der geschützten Vorstufe **53**. So zeigen die gemessenen Spektren wieder das Auftreten und den Anstieg der charakteristischen Metall-Ligand-Charge-Transfer-Bande mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda = 581 \text{ nm}$, was die Ursache für die blau-violette Farbe der Verbindung ist.^[91] Ein isobestischer Punkt bei $\lambda = 317 \text{ nm}$ zeigt, dass nur zwei verschiedene Spezies in Lösung vorlagen. Hierbei handelt es sich um das eingesetzte Dimer **52•52** und das entstandene Polymer **26**. Die Bande bei $\lambda \approx 300 \text{ nm}$ entsteht durch die Überlagerung des aromatischen π -Systems des Liganden und des Pyrrols. Ihre Intensität verringerte sich im Laufe der Titration und verschob sich bathochrom. Diese farbvertiefende Verschiebung wird durch das Metallkomplexierte Terpyridinsystem verursacht.^[91]

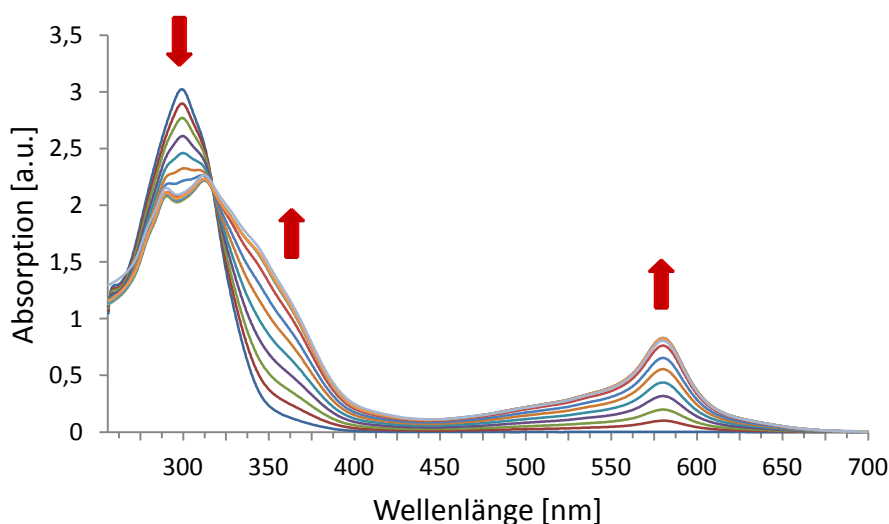


Abb. 4.14 Veränderungen der UV-Vis Absorption von Dimer **52•52** nach Zugabe von Eisen(II)chlorid. Adapted with permission from *Chem. Commun.* **2009**, 698-700. Copyright 2008 Royal Society of Chemistry.

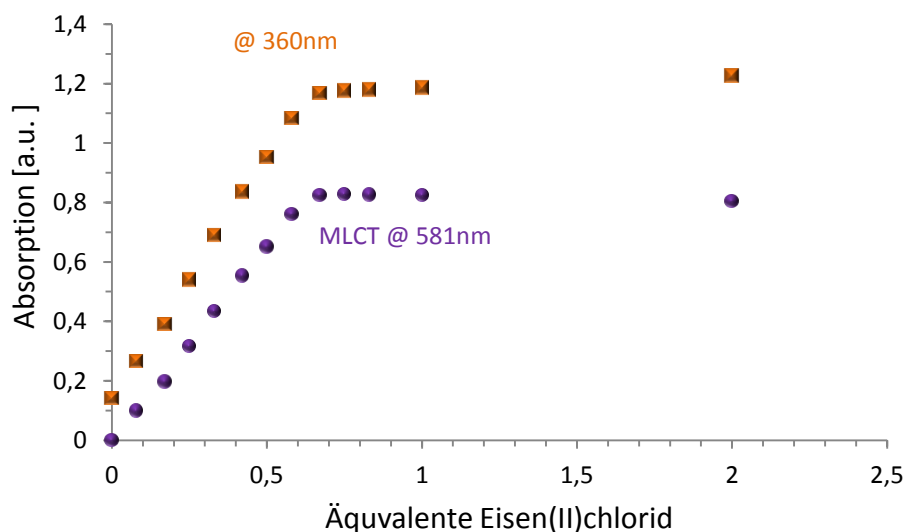


Abb. 4.15 Veränderungen des UV-Vis Absorptionsverlauf bei 360 nm und 581 nm.

Eine Auftragung der Absorption der Wellenlängen 360 nm und 581 nm gegen die Äquivalente von Eisen(II)chlorid zeigt zunächst einen linearen Anstieg und ab einer Zugabe von ca. 0.5-0.7 Äquivalenten Metall ein erwartetes Plateau, welches das Vorhandensein eines 2:1 (Ligand:Metall) Komplexes bestätigt. Eine quantitative Analyse der spektralen Veränderungen des Titrationsverlaufs wurde mit der Software SPECFIT/32 ausgewertet und ergab eine Komplexbildungskonstante von $K_2 > 10^8 \text{ M}^{-2}$ für eine 2:1 (Ligand:Metall) Spezies.^[53,91]

DOSY-NMR Spektroskopie

Die DOSY-NMR Spektroskopie lieferte einen weiteren Hinweis darauf, ob sich das Polymer **26** in polarer Lösung ausgebildet hat. Die Messungen wurden in DMSO durchgeführt. Das Dimer **52•52** und das Polymer **26** konnten aufgrund der begrenzten Löslichkeit nicht bei noch höheren Konzentrationen gemessen werden.

Die Ergebnisse dieser Messungen deuten ebenfalls darauf hin, dass eine Eisenkomplexierung stattgefunden und sich ein größerer Molekülverbund ausgebildet hat. Angefangen beim Monomer **27** ($c = 15 \text{ mM}$, $D = 1.54 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) über das Dimer **52•52** ($c = 3.5 \text{ mM}$, $D = 1.12 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) und den Komplex **55** ($c = 15 \text{ mM}$, $D = 8.45 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$) bis

hin zum Polymer **26** ($c = 13 \text{ mM}$, $D = 3.15 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$) wurden Schritt für Schritt kleinere Diffusionskonstanten gemessen.

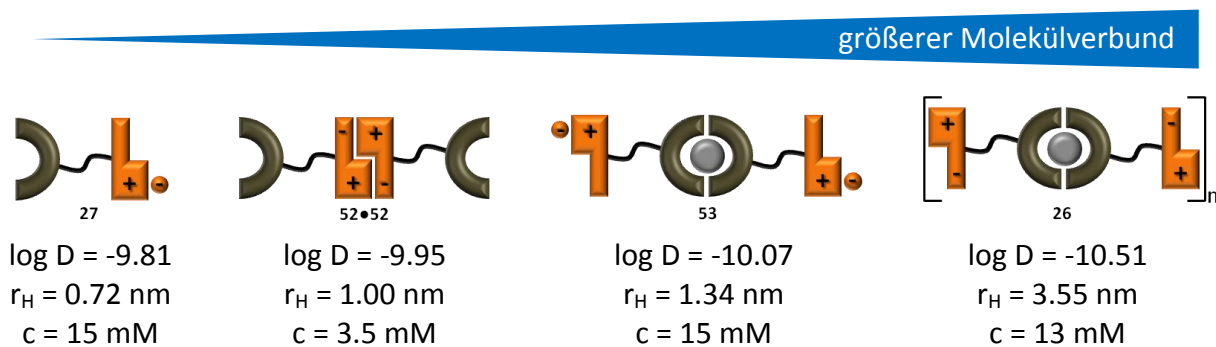


Abb. 4.16 Die schrittweise Verringerung der Diffusionskoeffizienten mit den daraus resultierenden hydrodynamischen Radien für eine angenommene globuläre Teilchenform.

Dies bedeutet, dass sich die Größe des Molekülverbundes in der eben genannten Reihenfolge erhöht. Ein deutlicher Sprung der Diffusionskonstante wurde beim Polymer **26** gemessen. Vergleicht man die drei Vorstufen **27**, **52•52** und **53** mit Verbindung **26** so beträgt der Unterschied in der Diffusionskonstante ca. eine halbe Größenordnung. Mit Hilfe der Stokes-Einstein Gleichung wurde wiederum als erste Näherung die Molekülgröße berechnet.^[125] Hierbei wurde eine globuläre Teilchenform angenommen. Nur zum leichteren Vergleich der Verbindungen wurde ebenfalls ein Wert für das Polymer **26** ermittelt, obwohl dieses in der Realität vermutlich keine globuläre Form besitzt. Folglich ergab sich auch hier der deutliche Größensprung. Der ermittelte hydrodynamische Radius von $r_H = 0.72 \text{ nm}$ für das Monomer **27** vergrößerte sich sowohl in zwitterionischer Form **52•52** auf $r_H = 1.00 \text{ nm}$ als auch nach der Metallzugabe in komplexierter Form **53** auf $r_H = 1.34 \text{ nm}$. Wenn beide Stimuli vorhanden sind steigt der Radius für Polymer **26** auf $r_H = 3.55 \text{ nm}$ an und weist damit auf einen deutlich größeren Molekülverbund hin.

Kapillarviskosimetrie

Eine grundlegende analytische Methode zur Untersuchung von Struktur und Eigenschaften von Makromolekülen oder Molekülverbunden in Lösung stellt die Viskosimetrie dar.^[18,27,85,133,134] So nehmen beispielsweise fadenförmig aufgebaute Polymere in verdünnten Lösungen oft die Form eines statistischen Knäuels an. Die Wechselwirkungen der Polymerknäuele untereinander sowie mit den Lösemittelmolekülen erzeugen eine

Reibung und damit einen Anstieg der Viskosität der Lösung gegenüber der des reinen Lösemittels. Im Allgemeinen beschreibt die Viskosität das Fließverhalten, die innere Reibung, von Flüssigkeiten und Gasen. Am besten wird das laminare Fließen von Flüssigkeiten durch ein Zwei-Platten-Modell beschrieben.^[133-134]

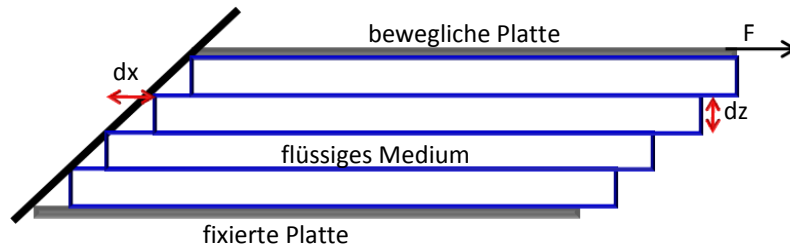


Abb. 4.17 Die schematische Darstellung von laminaren Schichtenströmung an Hand eines Zwei-Platten-Modells.

Befindet sich zwischen zwei planparallelen Platten ein flüssiges Medium und ist die untere Platte fest fixiert, wird für das Verschieben der oberen Platte ein Kraftaufwand F benötigt. Der Quotient aus der Kraft F und der Grenzfläche A wird als Schubspannung σ bezeichnet.

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Gl. 4.4 Mathematische Beschreibung der Schubspannung.

Nach dem Anlegen einer Kraft F beginnt die Flüssigkeit in den Spalt zu Fließen. Hierbei bildet sich ein Strömungsgefälle aus, dass vereinfacht durch Strömungsschichten mit der Dicke dz und einer Verschiebung dx zweier benachbarten Schichten beschrieben werden kann. Die Änderung der Strömungsschichten pro Zeiteinheit $[d(dx/dz)/dt]$ wird als Scherrate $\dot{\gamma}$ bezeichnet. Somit lässt sich die Scherrate wie folgt berechnen, wobei v die relative Geschwindigkeit ist mit der sich zwei Schichten zueinander bewegen.

$$\dot{\gamma} = \frac{d\left(\frac{dx}{dz}\right)}{dt} = \frac{d\left(\frac{dx}{dt}\right)}{dz} = \frac{dv}{dz}$$

Gl. 4.5 Beschreibung der Scherrate.

Die Scherrate ist proportional zur Schubspannung und wird mathematisch durch die Proportionalitätskonstante η beschrieben. Sie wird als Viskosität (Zähigkeit) bezeichnet.

$$\sigma = \eta * \dot{\gamma}$$

Gl. 4.6 Zusammenhang zwischen Schubspannung und Scherrate.

Generell gibt es zwei unterschiedliche Methoden, um die Viskosität einer Probe zu bestimmen. Bei der ersten Methode wird die zu untersuchende Probe einer definierten Dehnung unterworfen und die dazu nötige Kraft gemessen. Bei der zweiten Methode wird eine bestimmte Kraft auf die Probe ausgeübt und die dadurch entstehende Deformationsgeschwindigkeit gemessen. Da in dieser Arbeit die zweite Methode mit Hilfe der Kapillarviskosimetrie in die Praxis umgesetzt wurde, wird diese hier näher erläutert.

In Abbildung 4.18 zeigt den schematischen Aufbau einer Kapillare. Die zu untersuchende Polymerlösung befindet sich hierbei zunächst in einer Vorratskammer A und wird durch eine Kapillare in eine zweite höher gelegene Kammer B gesaugt. Sobald die Lösung die obere Lichtschranke LS_o ausgelöst hat, wird die Saugkraft abgestellt und die Lösung fließt unter dem Einfluss der Schwerkraft zurück in die Kammer A. Es wird dabei die Zeit gemessen, die die Polymerlösung benötigt, um von der oberen zur unteren Lichtschranke LS_u zu fließen.

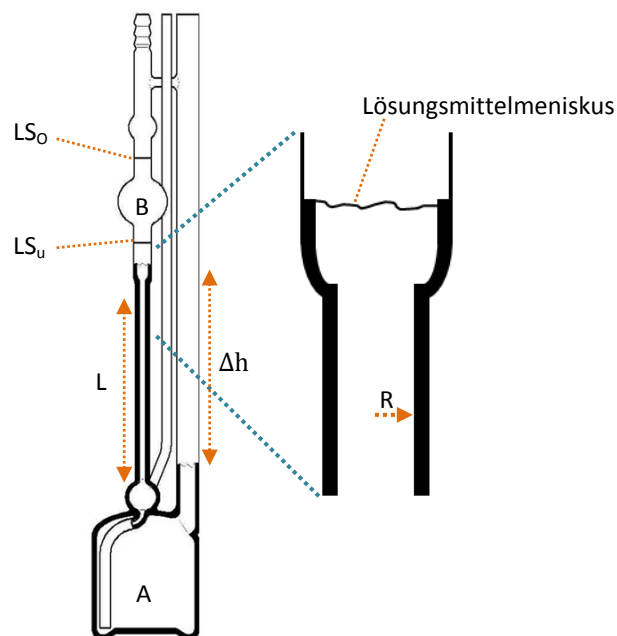


Abb. 4.18 Modell und Aufbau einer Ubbelohde Glaskapillare für Verdünnungsreihen, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurde. Copyright SI Analytics. Reproduced with permission.

Das Hagen-Poiseuillesche Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen der Durchflusszeit t und η für alle nach dem Kapillarprinzip arbeitende Viskosimeter.

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi R^4 \Delta p}{8L\eta}$$

Gl. 4.7 Hagen-Poiseuillesche Gesetz.

Hierbei entspricht R dem Kapillarradius, L der Länge der Kapillare, V dem geflossenen Volumen und Δp dem Druckunterschied zwischen Vorratskammer A und B. Dieses Δp wird mathematisch durch folgenden Zusammenhang beschrieben:

$$\Delta p = \rho g \Delta h$$

Gl. 4.8 Mathematische Beschreibung der Druckdifferenz in einer Kapillare zwischen zwei Vorratskammern A und B, wie in Abb. 4.18 gezeigt.

Wobei ρ die Dichte der Lösung, g die Erdbeschleunigung und Δh die Höhendifferenz zwischen dem oberen und unteren Niveau des Lösungsmeniskus darstellt.

Setzt man Gleichung 4.8 in Gleichung 4.7 ein, folgt für die zu untersuchende Polymerlösung:

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi R^4 \rho g \Delta h}{8L\eta} \Leftrightarrow \eta = \underbrace{\frac{\pi R^4 \rho g \Delta h}{8L}}_K \rho t = K \rho t$$

Gl. 4.9 Umformulierte Hagen-Poiseuillesche Beziehung.

K wird als Kapillarkonstante oder auch als Viskosimeterkonstante bezeichnet. In der Praxis wird allerdings oft, wie auch in dieser Arbeit, mit der relativen Viskosität η_{rel} gearbeitet. Sie beschreibt das Verhältnis der Viskosität η der Polymerlösung zu der Viskosität η_0 des reinen Lösemittels. Für verdünnte Lösungen gilt $\rho \approx \rho_0$, woraus folgt:

$$\eta_{rel.} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{K \rho t}{K \rho_0 t_0} \approx \frac{t}{t_0}$$

Gl. 4.10 Die mathematische Beschreibung der relativen Viskosität.

Die Messung der Durchflusszeiten t der Polymerlösung und t_0 des reinen Lösemittels reichen also aus um $\eta_{rel.}$ zu bestimmen. Häufig ist der Viskositätsanteil η_p von $\eta_{rel.}$ von Interesse. Er wird durch das reine Polymer hervorgerufen und verursacht den eigentlichen Anstieg der Viskosität. Vereinfachend kann die Viskosität der Polymerlösung η durch die Summe der Viskosität des Lösemittels η_0 und der des Polymers η_p beschrieben werden.

$$\eta = \eta_0 + \eta_p$$

Gl. 4.11 Die mathematische Zerlegung der Viskosität in Lösemittel- und Polymeranteil.

Für die relative Viskosität erhält man nach dem Einsetzen von Gleichung 4.11 in Gleichung 4.10 folgenden Zusammenhang.

$$\eta_{rel.} = \frac{\eta_0 + \eta_p}{\eta_0} = 1 + \frac{\eta_p}{\eta_0} = 1 + \eta_{spezifisch}$$

Gl. 4.12 Zusammenhang zwischen relativer Viskosität und spezifischer Viskosität.

Die dadurch erhaltene spezifische Viskosität $\eta_{spezifisch}$ stellt folglich das Verhältnis von Polymeranteil zu Lösungsmittelanteil der Viskosität dar.

Somit ist die Kapillarviskosimetrie ein gutes Werkzeug, um Makromoleküle oder Molekülverbunde und deren Verhalten in Lösung zu untersuchen. Falls sich nun ein stabiles Polymer **26** in polarer Lösung ausbildet, sollte dadurch das makroskopische Fließverhalten der Lösung beeinflusst werden. Um dies herauszufinden wurde eine Viskositätstitration in DMSO bei 25 °C durchgeführt.

Zu einer Lösung des Dimers **52•52** (2.5 mM) wurden schrittweise zunehmende Äquivalente von Eisen(II)chlorid ($c = 80.0$ mM, DMSO) titriert, wobei nach jeder Zugabe die resultierende relative Viskosität bestimmt wurde. Bis zu einer Zugabe von ca. 0.5-0.6 Äquivalenten Eisen konnte ein deutlicher Anstieg der Viskosität beobachtet werden, im weiteren Verlauf der Titration nahm die Viskosität aufgrund der zunehmenden Verdünnung dann wieder langsam ab. Der deutliche Anstieg der Viskosität während des Titrationsverlaufs zeigt, dass sich größere makroskopische Molekülverbände formiert haben. Wie schon in der UV-Vis Titration gezeigt, bestätigt sich auch hier, dass im Polymer **26** eine 2:1 (Ligand:Metall)

Stöchiometrie vorliegt, da das Viskositätsmaximum nach Zugabe von 0.5-0.6 Äquivalente erreicht wurde. Ab dieser Zugabe stehen keine freien Ligandenstellen mehr für weiteres Eisen zur Verfügung.

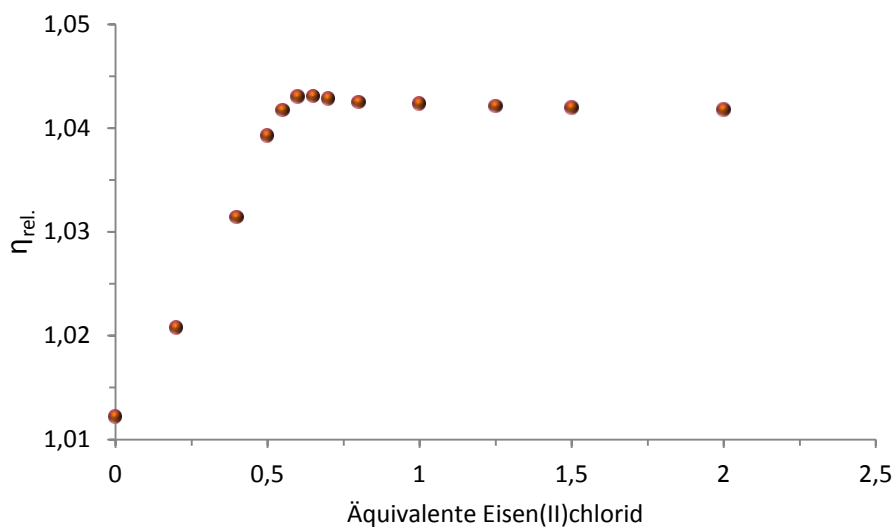


Abb. 4.19 Veränderungen der relativen Viskosität nach Zugabe von Eisen(II)chlorid zum Dimer **52•52**. Adapted with permission from *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8961-8971. Copyright (2011) American Chemical Society.

Um zu überprüfen ob die drastische Beeinflussung des makroskopischen Fließverhaltens nur eine Eigenschaft des Polymers **26** ist oder ob diese auch bei den Vorstufen **27**, **52•52** und **53** vorhanden ist wurde von jeder dieser Verbindung jeweils eine Verdünnungsreihe in DMSO bei 30°C ermittelt.

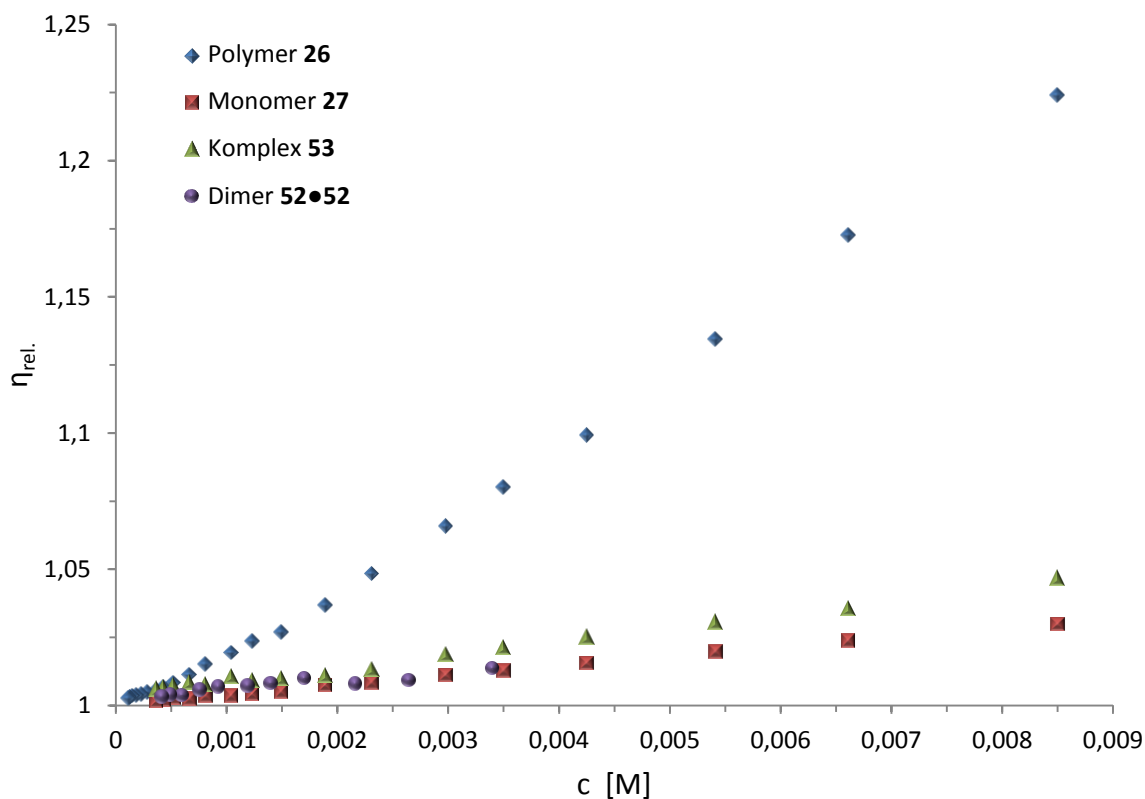


Abb. 4.20 Die unterschiedlichen relativen Viskositäten von Monomer **27**, Dimer **52•52**, Komplex **53** und Polymer **26** in Abhängigkeit von der Konzentration. Adapted with permission from *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8961-8971. Copyright (2011) American Chemical Society.

Für das Polymer **26** ergaben die gemessenen Werte mit zunehmender Konzentration einen signifikanten Anstieg der relativen Viskosität bis hin zu $\eta_{rel.} = 1,22$ bei $c = 8,5$ mM. Im Vergleich dazu erreichten das Monomer **27** mit $\eta_{rel.} = 1,02$ ($c = 8,5$ mM) und der Komplex **53** mit $\eta_{rel.} = 1,04$ ($c = 8,5$ mM) deutlich geringere Werte. Das Dimer **52•52** erreichte einen maximalen Wert von $\eta_{rel.} = 1,01$ bei $c = 3,4$ mM und konnte aufgrund der begrenzten Löslichkeit nicht bei noch höheren Konzentrationen gemessen werden. Die Beeinflussung des makroskopischen Fließverhaltens wird folglich durch die Ausbildung des Polymers **26** hervorgerufen. Zudem spiegelt die Verdünnungsreihe des Polymers **26** den typischen Verlauf für ein supramolekulares Polymer wider, da Selbstorganisationsprozesse konzentrationsabhängig sind. Dies hat zur Folge, dass der Polymerisationsgrad und damit die Viskosität von der Konzentration der Monomere beeinflusst werden. Diese Zusammenhänge werden gut durch die Verdünnungsreihe (Abb. 4.20) des Polymers **26** demonstriert.

Zudem liefert eine genauere Analyse der Verdünnungsreihe von Verbindung **26** Informationen über den Ablauf des dazugehörigen Polymerisationsmechanismus.^[114] Eine doppelt logarithmische Darstellung der spezifischen Viskosität gegen die Konzentration ergab zwei sich schneidende Geraden, deren Steigungen von 0.56 auf 1.17 ansteigen. Der Schnittpunkt der beiden Geraden befindet sich bei einer Konzentration von ca. 0.35 mM und stellt die kritische Konzentration dar.

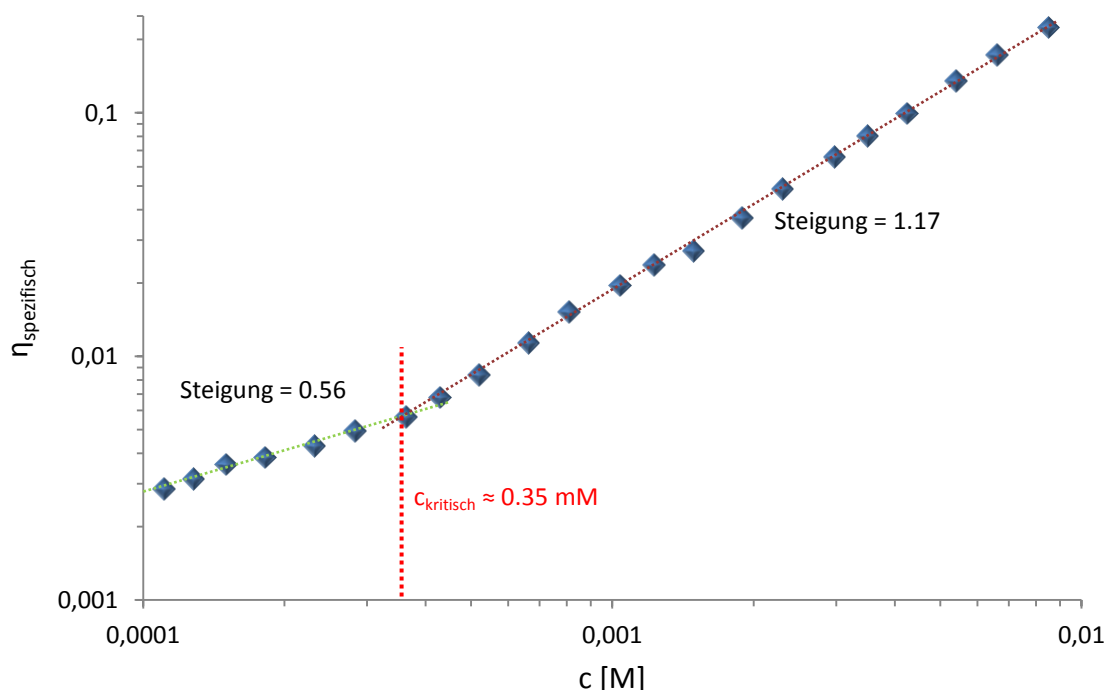


Abb. 4.21 Die doppelt logarithmische Auftragung der spezifischen Viskosität des Polymers **26** gegen dessen Konzentration. Aus dem Schnittpunkt der beiden Geraden wird die kritische Konzentration abgelesen. Adapted with permission from J. Am. Chem. Soc. **2011**, 133, 8961-8971. Copyright (2011) American Chemical Society.

Das Vorhandensein einer solchen kritischen Konzentration kann ein charakteristischer Hinweis für einen Ring-Ketten Polymerisationsmechanismus sein.^[118-120] Das würde bedeuten, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen Ringen und Ketten vorliegt. Bei niedrigen Konzentrationen ($< c_{\text{kritisch}}$) liegen bevorzugt Ringe vor, deren Ausbildung in solchen verdünnten Lösungen entropisch begünstigt sind. Dies erklärt die kleinere Steigung von 0.56 bei niedrigen Konzentrationen, da die Ringe im Vergleich zu den Polymeren einen geringeren Einfluss auf die Viskosität haben sollten. Bei höheren Konzentration ($> c_{\text{kritisch}}$) ist dann die

Ausbildung von Polymeren thermodynamisch bevorzugt, was sich durch den steileren Anstieg der Viskosität bemerkbar macht.

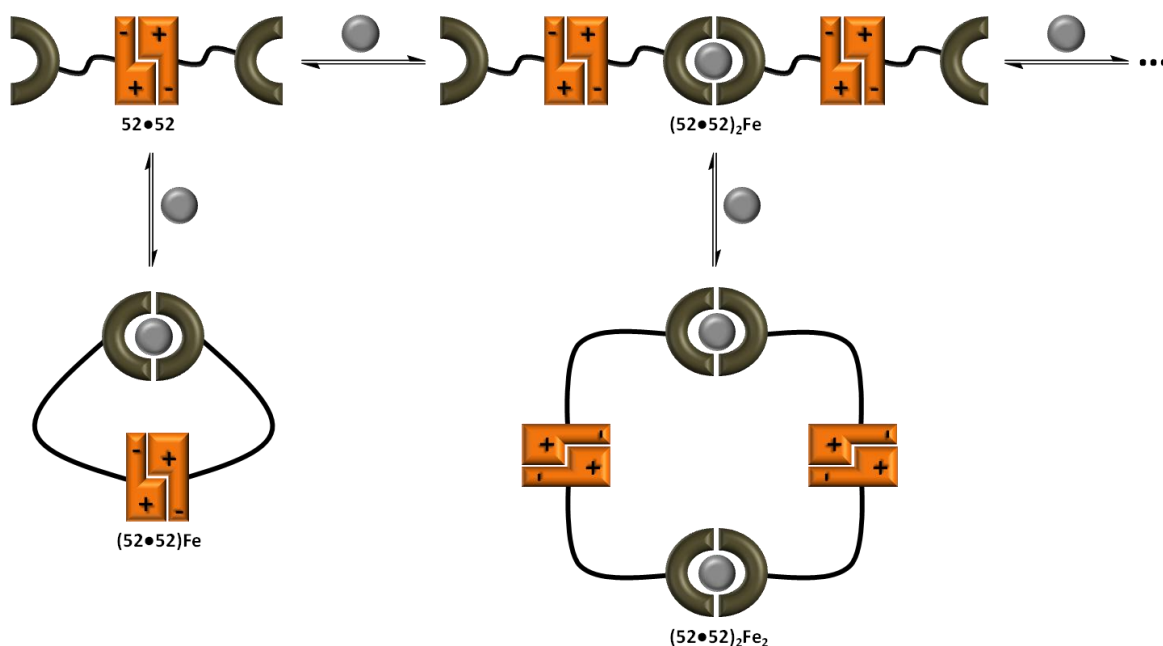


Abb. 4.22 Schematische Darstellung des prognostizierten Ring-Ketten Mechanismus. Bei niedrigen Konzentration ($< c_{\text{kritisch}}$) wird die Ringbildung bevorzugt und bei höheren Konzentrationen ($> c_{\text{kritisch}}$) wird die Kettenbildung bevorzugt. Adapted with permission from J. Am. Chem. Soc. **2011**, 133, 8961-8971. Copyright (2011) American Chemical Society.

Transmissionselektronenmikroskopie

Um den prognostizierten Ring-Ketten Mechanismus zu bekräftigen und zusätzliche Informationen über das Verhalten des Polymers **26** zu gewinnen wurde eine Reihe von weiteren Messungen durchgeführt. Zunächst wurde das Polymer **26** bei verschiedenen Konzentrationen visualisiert. Hierzu wurden sowohl mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) als auch Rasterkraftmikroskopie (AFM) Bildaufnahmen angefertigt. Bei beiden Methoden wird versucht, eine möglichst monomolekulare Schicht des Polymers **26** aus einer Stammlösung auf einer festen Oberfläche abzuscheiden um die dabei entstandenen Strukturen sichtbar zu machen. Diese gefundenen Strukturen beschreiben zum einen den Zustand des Polymers **26** als Feststoff und zum anderen geben sie gleichzeitig Hinweise auf dessen Struktur und Polymerisationsmechanismus in Lösung. Zunächst werden die Aufnahmen mit dem Transmissionselektronenmikroskop diskutiert.

Der Aufbau und die Funktionsweise eines Transmissionselektronenmikroskops sind dem eines Lichtmikroskops prinzipiell sehr ähnlich.^[135-139] Der Hauptunterschied besteht darin, dass beim TEM die Abbildung des zu untersuchenden Objektes durch einen Elektronenstrahl und nicht wie beim Lichtmikroskop durch Lichtwellen erzeugt wird.

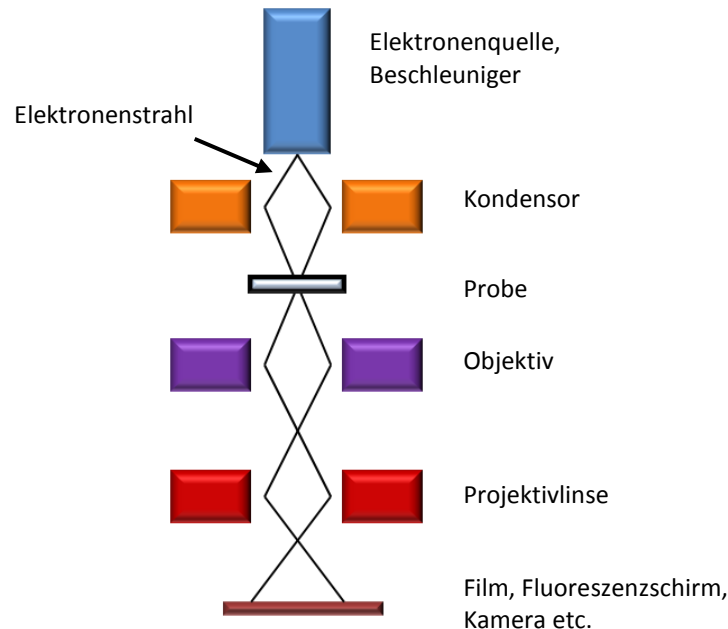


Abb. 4.23 Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops.

Ein Elektronenstrahl wird an einer Kathode emittiert und zu der korrespondierenden Anode gezogen an der Hochspannung anliegt. Die hierbei angelegte Spannung hat Einfluss auf die spätere Auflösung des entstehenden Bildes, da durch unterschiedliche Spannungen die Wellenlänge des Elektronenstrahls verändert wird. Die maximal mögliche Auflösung von zwei unterschiedlichen Punkten, die sich im Abstand d voneinander befinden, wird durch die Wellenlänge λ des Elektrons bestimmt. Der Zusammenhang zwischen d und λ wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha}$$

Gl. 4.13 Mathematischer Zusammenhang zwischen der maximalen Bildauflösung und der Wellenlänge eines Elektrons.

Hierbei bezeichnet n den Brechungsindex und α den halbe Öffnungswinkel des Objektivs. Je höher das Auflösungsvermögen sein soll, desto größer muss die Spannung sein. Für die Wellenlänge eines Elektrons, das die Beschleunigungsspannung U_a erfahren hat, gilt die folgende Beziehung:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 e U_a \left(1 + \frac{e U_a}{2m_0 c^2}\right)}}$$

Gl. 4.14 *Mathematischer Zusammenhang zwischen Wellenlänge und der dazugehörigen Beschleunigungsspannung des Elektrons.*

Hier entspricht m_0 der Ruhemasse des Elektrons, c der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und e der Elementarladung. Als „Daumenregel“ kann ein vereinfachter Zusammenhang verwendet werden:

$$\lambda = \sqrt{\frac{1.5}{U_a}}$$

Gl. 4.15 *Daumenregel zur Abschätzung der erzeugten Wellenlänge des Elektrons bei einer bestimmten Beschleunigungsspannung.*

Neben der angelegten Beschleunigungsspannung wird die maximale Auflösung eines Transmissionselektronenmikroskops ebenfalls durch die Qualität der Linsen und der Probe begrenzt. Nachdem der Elektronenstrahl die Anode verlassen hat, passiert er zunächst einen Kondensor, wo er gebündelt wird, bevor er durch die möglichst dünne Probe (< 30 nm) hindurch fließt. Dabei kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen dem Elektronenstrahl und der Probe. Die Elektronen werden entweder aus ihrer Flugbahn abgelenkt (elastische oder inelastische Streuung) oder können ungehindert durch die Probe dringen.

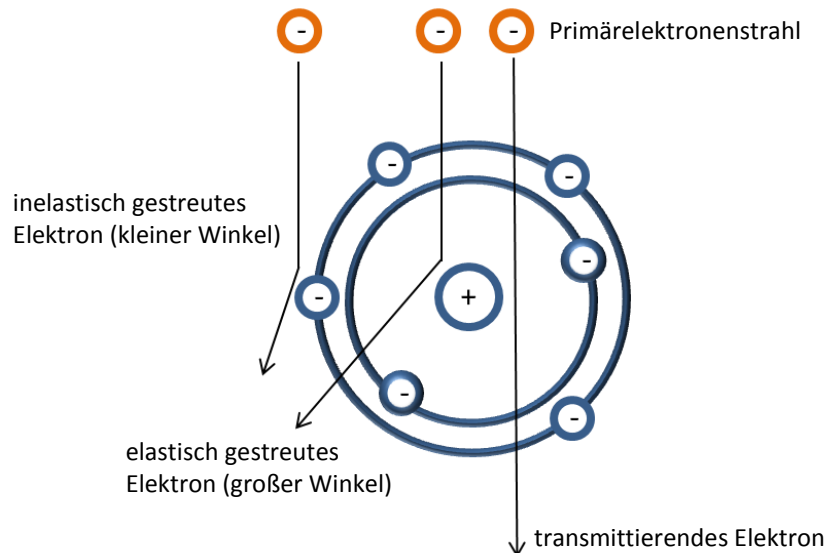


Abb. 4.24 Schematische Darstellung der möglichen Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Probe.

Das Bild entsteht später als schwarz-weiß Kontrast (Graustufen) zwischen gestreuten und durchgelassenen Elektronen. Wie stark die Elektronen hierbei gestreut werden hängt von der Elektronendichte der Atome ab, auf die sie treffen. Je niedriger die Elektronendichte, desto geringer ist der Kontrast des hierbei entstehenden Abbilds der Probe. Organische Materialien sind im Vergleich mit anorganischen Materialien meist sehr durchlässig für den Elektronenstrahl und werden deshalb zur Erhöhung des Kontrastes angefärbt. Dies bedeutet, dass die Probe bei ihrer Präparation mit einer stark elektronenstreuenden Schwermetallverbindung (z.B. Uranylacetat) versetzt wird, die mit der Probe wechselwirkt und so die Elektronendichte um sie herum erhöht. Diese Methode wird als Negativ-Kontrastierungstechnik bezeichnet.^[135,140,141] An den Stellen, die auf einem Photoschirm dunkel erscheinen, erfuhren die Elektronen eine starke Streuung an der Probe. An den weißen Stellen hingegen ließ die Probe viele Elektronen transmittieren. So erscheint beispielsweise eine organische Probe ohne Kontrastmittel etwas dunkler als ihre Umgebung, da sie die Elektronen stärker streut als ihre Umgebung. Allerdings besitzt das Bild oftmals nur einen schwachen schwarz-weiß Kontrast zur Umgebung. Nach dem Anfärben dreht sich der schwarz-weiß Kontrast um. Das Schwermetall lagert sich um die Strukturen und in den Zwischenräumen der Probe stark ab, woraus eine stärkere Streuung resultiert. Insgesamt hat

dies einen höheren Kontrast zur Folge, wodurch feinere Strukturen einer Probe abgebildet werden können.

Sobald die Elektronen die Probe passiert haben, werden sie vom Objektiv eingefangen, wodurch ein Bild entsteht, welches durch Linsen vergrößert wird. Letztlich wird das Abbild der Probe auf beispielsweise einem Film, Fluoreszenzschirm oder mittels Kamera sichtbar gemacht.

Die in dieser Arbeit mit dem Transmissionselektronenmikroskop aufgenommenen Bilder wurden mit Hilfe von Herrn Dr. Wolfgang Meyer-Zaika (Anorganische Chemie, Universität Duisburg-Essen) angefertigt.

Zur Aufnahme der TEM Bilder wurden die Proben mit Hilfe der Negativ-Kontrastierungstechnik präpariert, allerdings sind die gezeigten Bilder nicht die daraus resultierenden „Negativaufnahmen“ sondern der schwarz-weiß Kontrast wurde am Computer zum „positiv“ umgekehrt, da laut der langjährigen Erfahrung von Herrn Dr. Meyer-Zaika die Strukturen so in der Regel besser zu erkennen und leichter zu interpretieren sind. So wurde ein Tropfen einer frisch zubereiteten Lösung des Polymers **26** (DMSO) auf ein löchriges mit einem Kohlenstofffilm beschichtetes Kupfernetz (Okenshoji Co. Ltd., Tokyo) aufgetragen. Nach einer Minute Wartezeit, damit sich die Strukturen auf dem Netz absetzen konnten, wurde die überstehende Lösung mit einem Filterpapier aufgesaugt. Anschließend wurde ein Tropfen einer 1 %igen ethanolischen Uranylacetatlösung auf das präparierte Netz gegeben um die abgelagerten Strukturen anzufärben. Auch hier wurde die überschüssige Lösung nach einer Minute entfernt. Das fertig präparierte Netz wurde vor der Aufnahme nochmals getrocknet, um so Lösemittelreste zu entfernen. Es wurden Bilder bei zwei verschiedenen Konzentrationen aufgenommen. Die erste Aufnahme wurde unterhalb der kritischen Konzentration bei 0.1 mM aufgenommen (Abb. 4.25). Die Bilder zeigen kleine sphärische Strukturen, die einen mittleren Durchmesser von 3.7 ± 0.58 nm aufweisen und als Ringe interpretiert werden können, was den prognostizierten Ring-Ketten Polymerisationsmechanismus unterstützt.

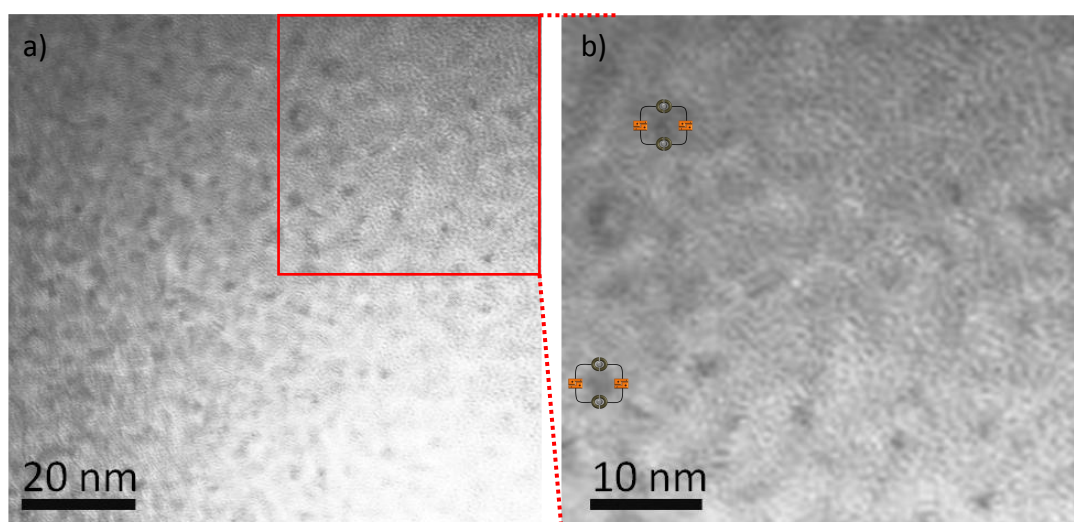


Abb. 4.25 TEM Aufnahmen der Verbindung **26** bei 0.1 mM ($< c_{\text{kritisch}}$) zeigen die Ausbildung von Ringen. Picture a is reprinted with permission from J. Am. Chem. Soc. **2011**, 133, 8961-8971. Copyright (2011) American Chemical Society.

Die zweite Aufnahme (Abb. 4.26) wurde oberhalb der kritischen Konzentration bei 1 mM aufgenommen. Diese Bilder zeigen keine sphärischen Strukturen mehr, sondern lateral angeordnete lineare Polymerstränge, die ca. 1 nm dick sind und eine Länge von bis zu 20 nm aufweisen. Hierbei könnte es sich aufgrund der kleinen Dimensionen um molekulare Einzelstränge handeln.

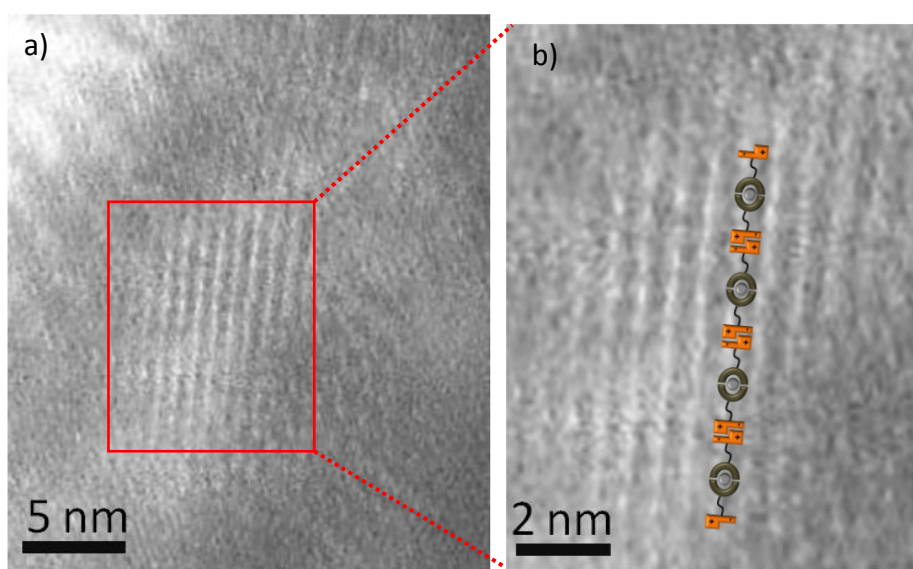


Abb. 4.26 TEM Aufnahmen der Verbindung **26** zeigen bei 1 mM ($> c_{\text{kritisch}}$) die Ausbildung von lateral angeordneten Polymersträngen. Picture a is reprinted with permission from J. Am. Chem. Soc. **2011**, 133, 8961-8971. Copyright (2011) American Chemical Society.

Alle TEM Aufnahmen verdeutlichen ebenfalls, dass ein Ring-Ketten Mechanismus vorliegen könnte und bekräftigen damit das Ergebnis der Viskositätsmessungen. Zudem liefern Sie erste Hinweise auf die Ausbildung von individuellen molekularen Einzelsträngen.

Rasterkraftmikroskopie

Neben der TEM wurden zur Visualisierung und Aufklärung des Polymerisationsmechanismus des Polymers **26** ebenfalls Bilder mit dem Rasterkraftmikroskop aufgenommen.^[127,142-146] Wie bei allen Raster-Sensor-Methoden fungiert eine kleine Spitze als Sensor und rastert die Oberfläche der Probe ab. Dabei kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen der Spitze und der Probe (z.B. Kraft, Tunnelstrom etc.). Aus diesen detektierten Wechselwirkungsinformationen zwischen Spitze und Probe wird dann ein topographisches Bild der Probe berechnet.

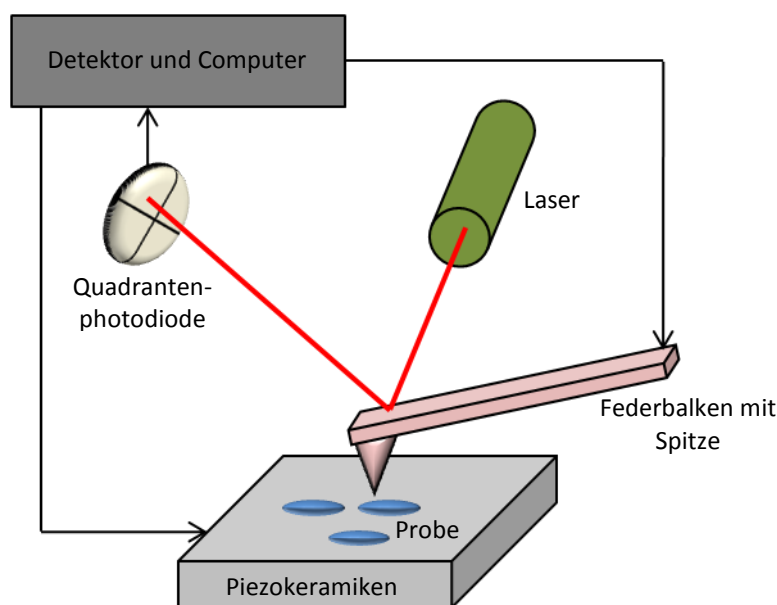


Abb. 4.27 Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops.

Im Fall der Rasterkraftmikroskopie werden kleine attraktive oder repulsive Kräfte (< 0.1 nN) gemessen. Die mit einem Federbalken (Cantilever) fest verbundene Spitze tastet die Probe ab und wird dabei durch die Wechselwirkung mit der Probe aus Ihrer Ruhelage gebracht. Die Größe dieser Auslenkung wird mittels eines Laserstrahles, der vor Beginn der Messung auf der Rückseite des Federbalkens fokussiert wurde, auf eine

Quadrantenphotodiode reflektiert und damit die Positionsveränderung detektiert. Es gibt generell drei verschiedene Betriebsarten eines AFM um die Messung durchzuführen. Im Kontaktmodus befindet sich die Spitze ständig im mechanischen Kontakt mit der Probenoberfläche. Die beiden anderen Betriebsarten sind dynamische Methoden. Es wird zwischen Nicht-Kontakt Modus und Intermittierendem Modus unterschieden. Beim Nicht-Kontakt Modus wird der Federbalken nahe der Oberfläche mit seiner Resonanzfrequenz zum Schwingen angeregt. Hierbei kommt es zwischen Spitze und Probe zu keinem Zeitpunkt zu einer Berührung. Bei der dritten Betriebsart dem Intermittierenden Modus auch Tapping ModeTM genannt wird der Federbalken nahe seiner Resonanzfrequenz zur Oszillation angeregt. Beim Abrastern der Oberfläche tritt die Spitze periodisch mit der Probenoberfläche in Kontakt. Die exakte Steuerung der Probe und der Spitze erfolgt in der Regel bei allen Betriebsmodi durch Piezokeramiken.

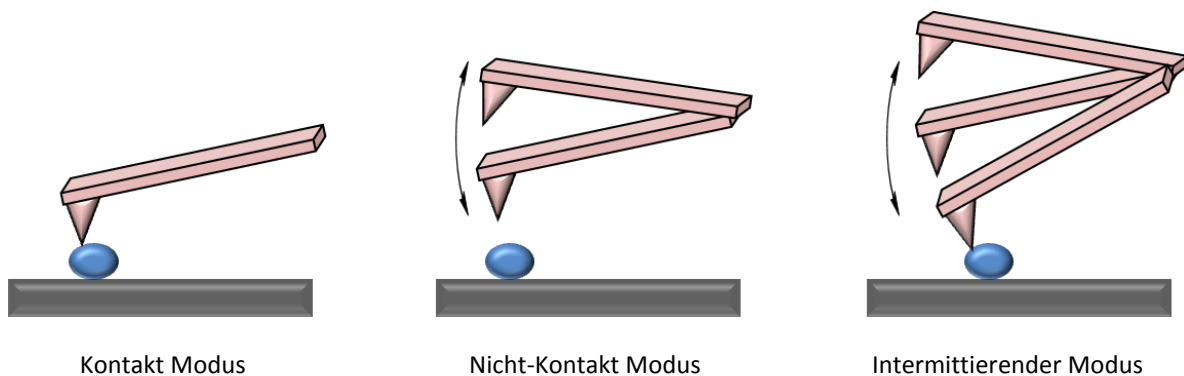


Abb. 4.28 Schematische Darstellung der drei verschiedenen Betriebsmodi eines AFMs.

Ein Vorteil der AFM gegenüber der TEM ist die deutlich schnellere Probenvorbereitung (z.B. Rotationsbeschichtungsmethode) wodurch in kürzerer Zeit mehr Bilder gemessen werden können. Im Gegensatz zum TEM können aber beim AFM durch den „Tip Broadening“ Effekt die gemessenen Strukturen größer abgebildet werden als sie in der Realität sind, da die Auflösung durch den Durchmesser der Nadelspitze begrenzt ist.^[147,148] Strukturen unter 10 nm waren mit der in dieser Arbeit verwendeten Ausstattung schwer aufzulösen, da der Durchmesser der Spitzen ca. 15-25 nm (Siliconspitzen, Olympus, Japan) betrug. In Abbildung 4.29 wird der „Tip Broadening“ Effekt schematisch dargestellt. Die dabei verwendeten Größenangaben wurden frei gewählt und dienen lediglich der Verdeutlichung des Effekts. Ist

die zu untersuchende Struktur im Durchmesser kleiner als der Durchmesser der verwendeten Nadelspitze, so ist es aus geometrischen Gründen nicht möglich, einen bestimmten Bereich nahe der Probe exakt abzutasten. Dadurch wird dieser nicht erfassbare Bereich fälschlicherweise als Struktur der Probe detektiert und abgebildet. Der Probenkörper wird dabei breiter visualisiert als er in Wirklichkeit ist. Die Höhe hingegen wird real dargestellt.

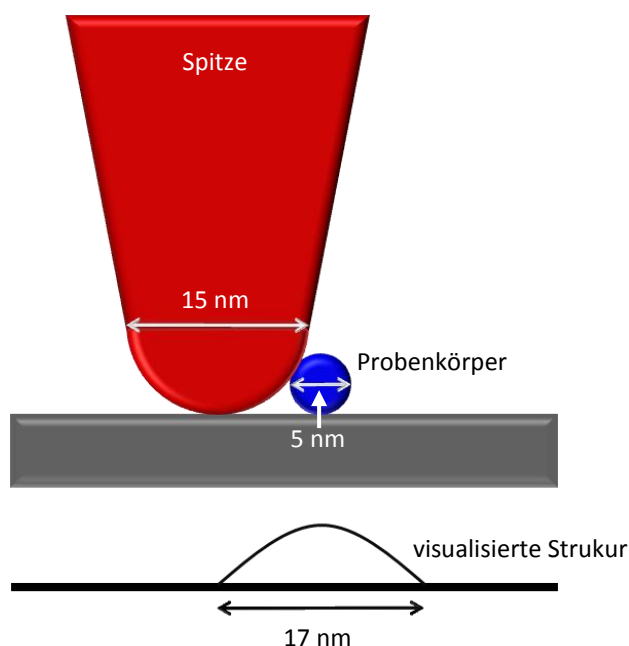


Abb. 4.29 Schematische Darstellung des „Tip Broadening“ Effekts.

Alle in dieser Arbeit mit dem Rasterkraftmikroskop untersuchten Strukturen wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Vladimir Stepanenko (Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg) im intermittierenden Modus gemessen.

Durch Rotationsbeschichtung wurde jeweils ein Tropfen der Polymerlösung **26** (DMSO) bei 4000 U/min auf eine Glimmeroberfläche (Mica) aufgebracht und die sich dabei abgesetzten Strukturen vermessen. Es wurden Bilder oberhalb (1 mM , $> c_{\text{kritisch}}$), unterhalb (0.15 mM , $< c_{\text{kritisch}}$) und in etwa bei (0.33 mM , $\approx c_{\text{kritisch}}$) der in den Viskositätsmessungen gefundenen kritischen Konzentration aufgenommen. Die Messungen der 1 mM konzentrierten Probe führten zu keinem aussagekräftigen Bild, da die Mica Oberfläche zu dicht und zu kompakt von der Probe beschichtet war, um noch Strukturen erkennen zu können. Bei einer Konzentration von 0.33 mM wurde ein zusammenhängendes Netzwerk

von flexiblen Polymersträngen gefunden, die (Abb. 4.30 A und B) eine Länge von einigen Hundert Nanometern erreichen. Bei einer niedrigeren Konzentration von 0.15 mM ist ein Gemisch aus einzelnen unterschiedlich langen Polymersträngen und sphärischen Strukturen (Ringen) erkennbar (Abb. 4.30 C und D). Die Stränge erreichen eine Länge von bis zu 200 nm mit einer Breite von 13.4 ± 1.4 nm und einer Höhe von 1.1 ± 0.2 nm. Die sphärischen Ringsysteme haben einen mittleren Durchmesser von 14.5 ± 3.0 nm bei einer Höhe von 1.2 ± 0.2 nm.

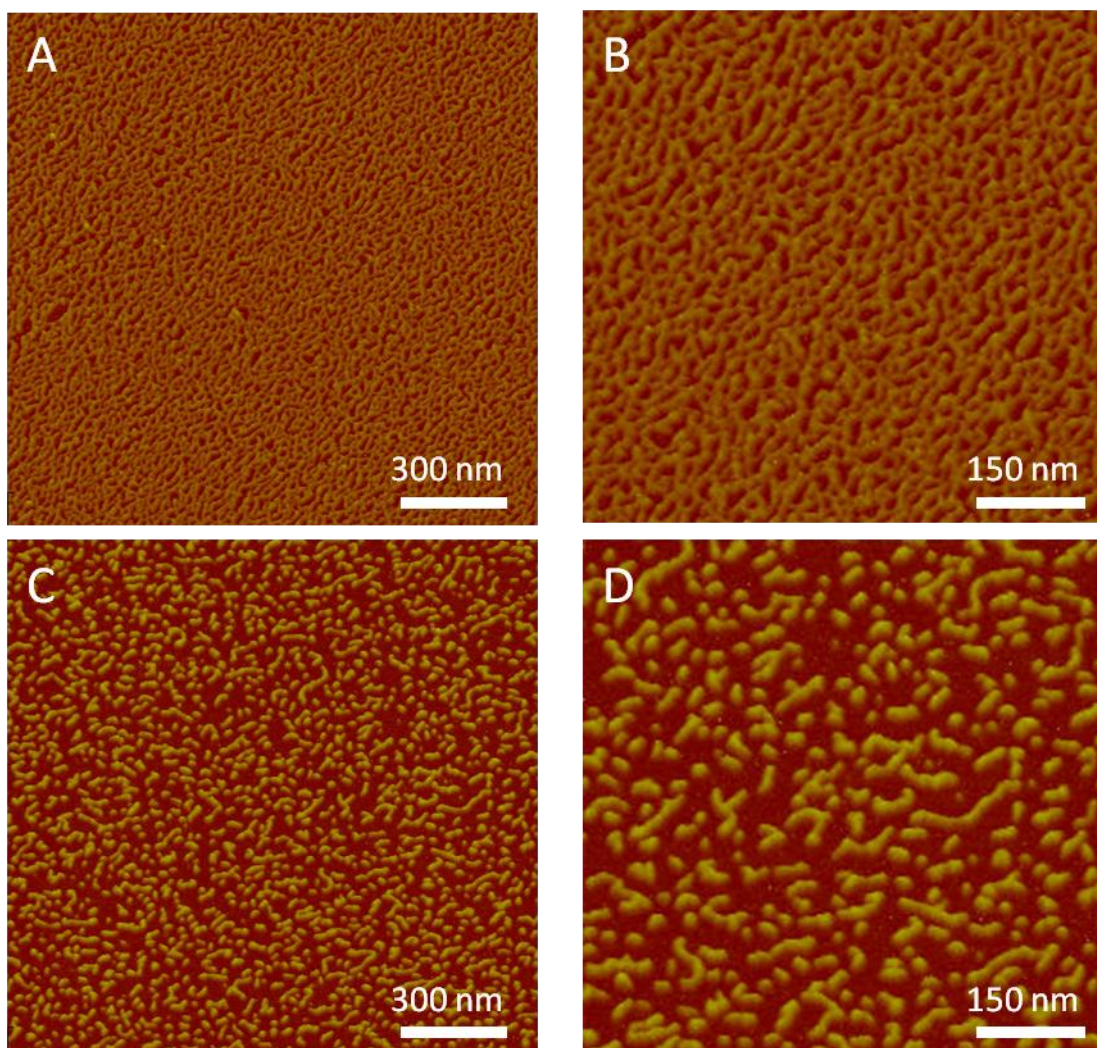


Abb. 4.30 AFM Aufnahmen vom Polymer **26** auf Glimmer (Rotationsbeschichtung bei 4000 U/min). Die Bilder A und B bei 0.33 mM zeigen ein flexibles Netzwerk von Polymersträngen. Die Bilder C und D bei 0.15 mM zeigen ein Gemisch aus flexiblen Einzelsträngen und unterschiedlich großen Ringsystemen. Picture A reprinted with permission from Chem. Commun. **2009**, 698-700. Copyright 2008 Royal Society of Chemistry.

Die Aufnahmen aus den drei Konzentrationsbereichen entsprechen nicht dem exakten Polymerisationsgrad, der in Lösung vorliegt. Dies liegt daran, dass es während der Probenpräparation wahrscheinlich zu einer konzentrierten Anreicherung und Ausbildung von Strukturen auf der Oberfläche kam. Die hier verwendete Rotationsbeschichtungsmethode beruht darauf, dass die Lösungen des Polymers **26** gleichmäßig auf der Micaoberfläche anreichern, wobei das Lösemittel und überschüssiges Material bei einer Drehzahl von 4000 U/min vom Träger geschleudert werden. Trotzdem zeigen die Bilder, dass der Polymerisationsgrad von der Konzentration der Monomere abhängig ist, was ein typisches Verhalten für supramolekulare Polymere ist. Je höher die Konzentration der Monomere, desto höher der Polymerisationsgrad. Außerdem deutet das gleichzeitige Vorliegen von Polymersträngen und Ringen bei niedriger Konzentration (0.15 mM) und das dichte Polymernetzwerk bei höherer Konzentration (0.33 mM) auf den prognostizierten Ring-Ketten Mechanismus hin.

Durch weitere Aufnahmen bei einer Konzentration von 0.2 mM wurde versucht durch schnellere Rotationsbeschichtung bei 8000 U/min den Strukturen nicht so viel Zeit zu geben sich konzentriert auf die Oberfläche abzusetzen, um so ein Bild zu bekommen was ein wenig mehr der Situation in Lösung entsprechen könnte.

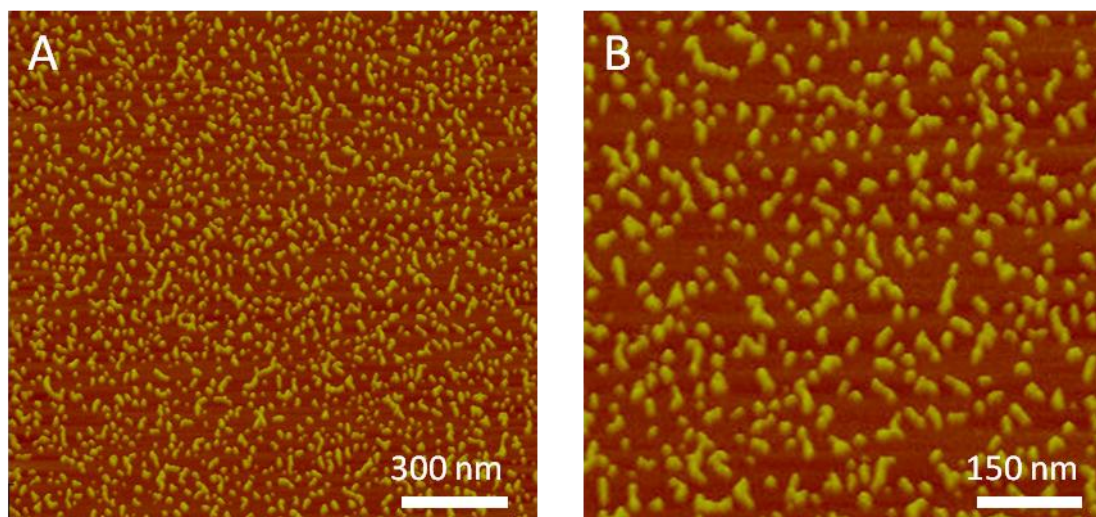


Abb. 4.31 AFM Aufnahmen vom Polymer **26** auf Glimmer (Rotationsbeschichtung bei 8000 U/min). Die Bilder wurden aus einer Konzentration von 0.2 mM aufgenommen und zeigen wie erwartet mehr Ringsystemen als Polymerstränge.

Die Aufnahmen zeigen wie erwartet mehr sphärische Strukturen als Polymerstränge (Abb. 4.31). Wobei die Ringe einen mittleren Durchmesser von 16.3 ± 3.0 nm mit einer Höhe von 1.1 ± 0.3 nm aufweisen. Die Polymerstränge erreichen eine Länge von bis zu 80 nm bei einer Breite und Höhe von 12.2 ± 1.1 nm und 1.0 ± 0.1 nm.

Zusätzliche AFM Bilder aufgenommen bei einer Konzentration von 0.1 mM auf einer Graphit (HOPG, Highly Ordered Pyrolytic Graphite) Oberfläche zeigen lateral angeordnete Polymerstränge mit einer Länge von einigen hundert Nanometern und einer Höhe von 0.6 ± 0.2 nm. Der Durchmesser eines solchen Strangs beträgt 3.4 ± 0.2 nm. Diese laterale Anordnung von Polymersträngen auf Kohlenstoff konnte auch bei den TEM Aufnahmen nachgewiesen werden.

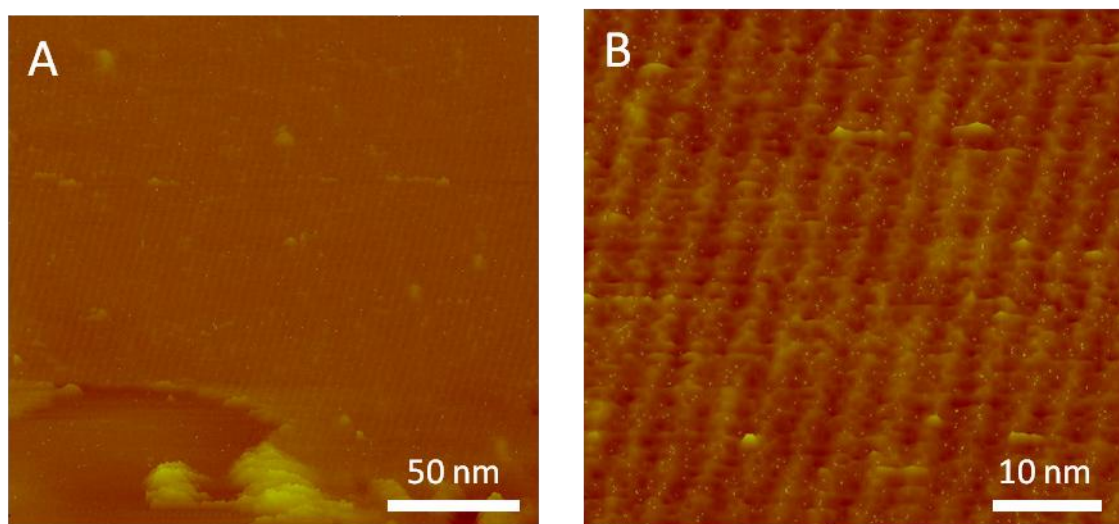


Abb. 4.32 AFM Aufnahmen vom Polymer **26** auf HOPG (Rotationsbeschichtung bei 4000 U/min). Die Bilder wurden aus einer Konzentration von 0.1 mM aufgenommen und zeigen eine laterale Anordnung von individuellen Polymersträngen. Reprinted with permission from Chem. Commun. **2009**, 698-700. Copyright 2008 Royal Society of Chemistry.

Die auf den verschiedenen AFM Bildern gefundenen Polymere und sphärische Strukturen werden aufgrund des auftretenden „Tip Broadening“ Effekts etwas größer abgebildet als sie in der Realität sind. So wird auf Mica die Breite der Polymere und der Durchmesser der sphärischen Strukturen zu groß wiedergegeben. Unter Berücksichtigung des „Tip Broadening“ Effekts könnte es sich bei den Polymerstrukturen wie schon bei den TEM Aufnahmen um molekulare Einzelstränge handeln. Bei den sphärischen Strukturen könnte es sich um kleine oligomere Ringsysteme handeln.

Kraftfeldrechnung

Um weitere Informationen über die Abmessungen eines molekularen Einzelstrangs und den kleinen Ringsystemen von Verbindung **26** zu erhalten, wurden mit dem Programm Macromodel 8.0 (OPLS Kraftfeld, GB/SA water solvation model, 50.000 Schritte) mehrere Kraftfeldrechnungen durchgeführt. Es wurde ein molekularer Einzelstrang $(52\bullet52)_4\text{Fe}_4$ bestehend aus acht monomeren Einheiten, sowie die beiden kleinsten denkbaren Ringsysteme $(52\bullet52)\text{Fe}$ und $(52\bullet52)_2\text{Fe}_2$ simuliert. Die dabei gefundenen energetischen Minimumstrukturen zeigen, dass die Existenz kleiner Ringsysteme theoretisch möglich ist. Die Abmessungen dieser zyklischen Oligomere $(52\bullet52)\text{Fe}$ und $(52\bullet52)_2\text{Fe}_2$ und die des molekularen Einzelstrangs $(52\bullet52)_4\text{Fe}_4$ liegen in der gleichen Größenordnung wie die gefunden Abmessungen in den TEM Aufnahmen (Tabelle 4.1).

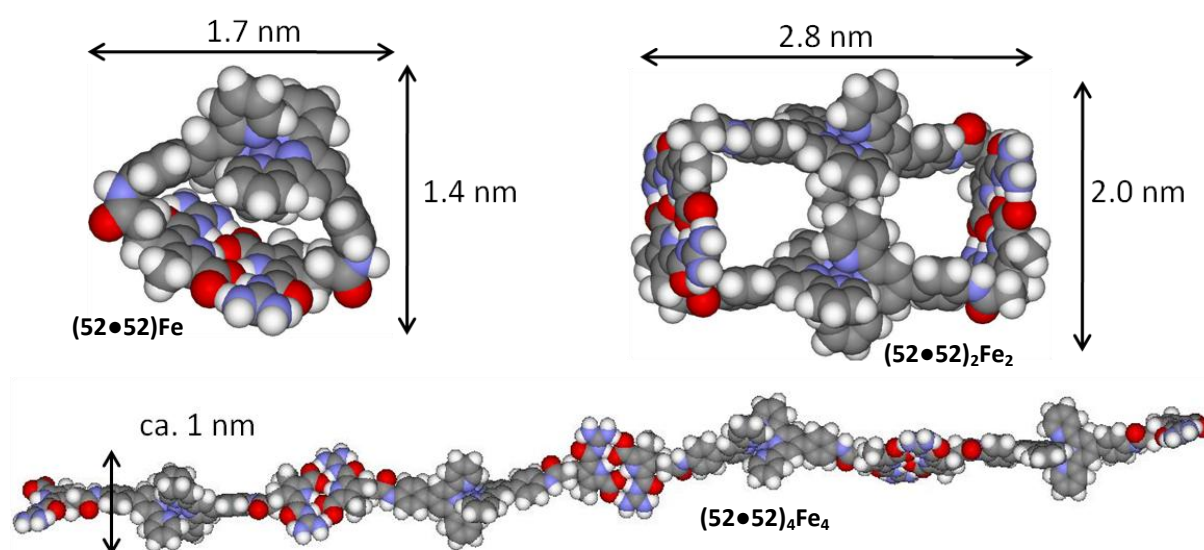


Abb. 4.33 Berechneten energetischen Minimumstrukturen der zyklischen Oligomere $(52\bullet52)\text{Fe}$, $(52\bullet52)_2\text{Fe}_2$ und des Einzelstrangs $(52\bullet52)_4\text{Fe}_4$. Reprinted with permission from J. Am. Chem. Soc. **2011**, 133, 8961-8971. Copyright (2011) American Chemical Society.

	Ringsysteme Durchmesser [nm]		Einzelstrang Breite [nm]
	$(52\bullet52)\text{Fe}$	$(52\bullet52)_2\text{Fe}_2$	$(52\bullet52)_4\text{Fe}_4$
Modelling	ca. 2.2	ca. 3.4	ca. 1
TEM	ca. 3.7		ca. 1

Tab. 4.1 Vergleich der in den Kraftfeldrechnungen und TEM Aufnahmen gefundenen Größen Dimensionen eines polymeren Einzelstranges und der sphärischen Ringstrukturen.

Massenspektrometrie

Die Existenz der beiden berechneten zyklischen Oligomere $(52\bullet52)\text{Fe}$ und $(52\bullet52)_2\text{Fe}_2$ konnten zudem direkt in der Gasphase durch ESI-MS nachgewiesen werden. Diese ESI-MS Spektren wurden in der Arbeitsgruppe *Schalley* (FU Berlin) von Herrn Henrik Winkler aufgenommen. Die Spektren zeigen ein starkes Signal bei $m/z = 616.192$, welches dem Dimer $(52\bullet52)\text{Fe}$ zugeordnet werden kann und ein schwächeres Signal für das Tetramer $(52\bullet52)_2\text{Fe}_2$ bei $m/z = 833.578$. Aufgrund des heteroditopischen Aufbaus von Monomer **27** können sich nur Ringe mit einer geraden Anzahl von Monomeren ausbilden, deswegen ist es nicht verwunderlich, dass keine Ringsysteme mit ungerader Anzahl an Monomeren gefunden (z.B. Trimer oder Pentamer) wurden.

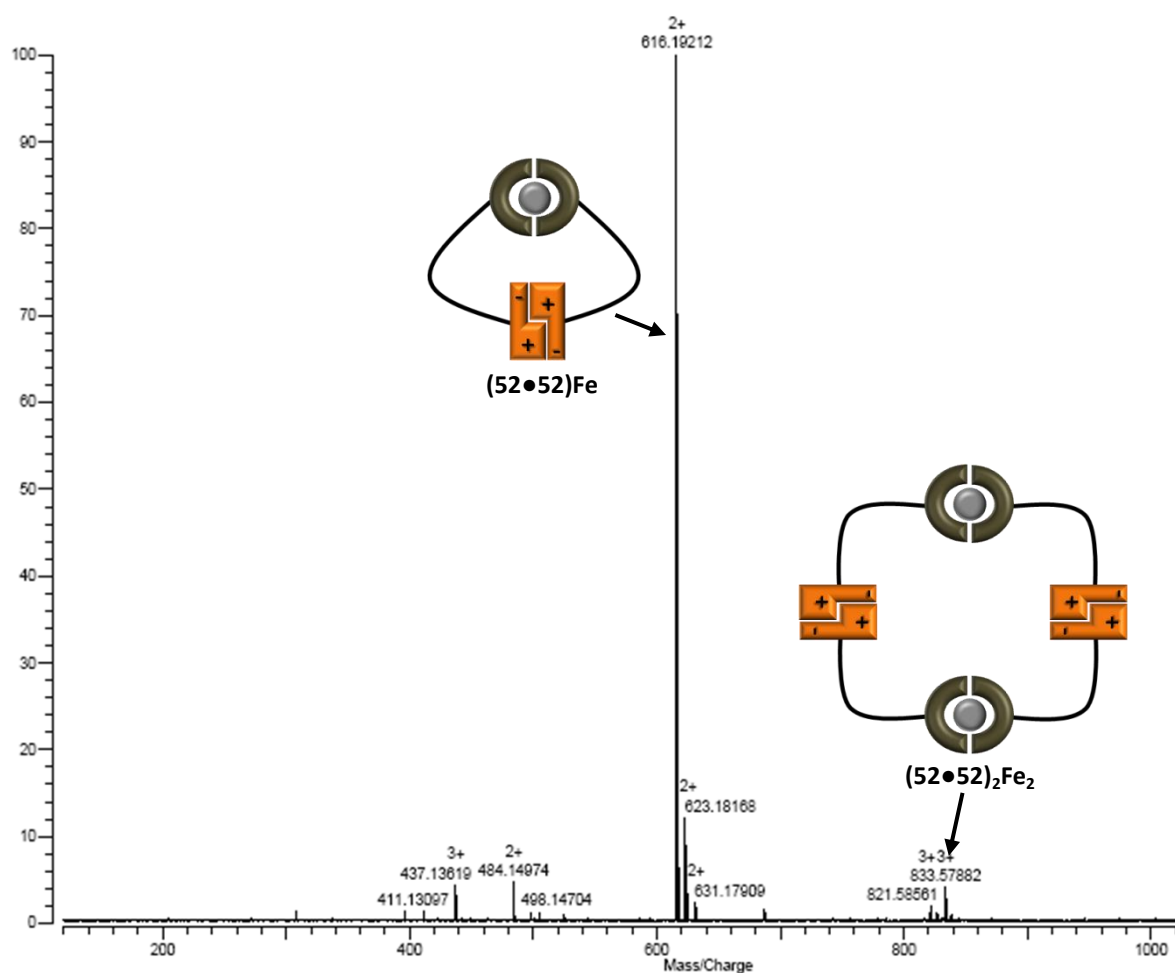


Abb. 4.34 ESI-MS Spektrum von Verbindung **26** (0.2 mM, Methanol) zeigt ein starkes Signal für das zyklische Dimer $(52\bullet52)\text{Fe}$ und ein schwächeres für das entsprechende Tetramer $(52\bullet52)_2\text{Fe}_2$. Adapted with permission from *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8961-8971. Copyright (2011) American Chemical Society.

Sowohl die Ergebnisse der Kraftfeldrechnung als auch die der ESI-MS Messungen passen ins Bild des vorgeschlagenen Ring-Ketten Polymerisationsmechanismus.

Kryogene Transmissionselektronenmikroskopie (Kryo-TEM)

Um den tatsächlichen Zustand und das Verhalten des Polymers **26** in polarer Lösung abzubilden, wurden Kryo-TEM Aufnahmen aus einer wässrigen, glasig gefrorenen Lösung des Polymers **26** ($c = 0.5 \text{ mM}$ in Wasser/DMSO = 95:5) angefertigt.^[135,149-151] Die Bildaufnahmen mit dem Kryo-TEM wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Christoph Böttcher (FU Berlin) aufgenommen. Durch Eintauchgefrieren sollte der native Zustand des Polymers **26** erhalten bleiben und folglich die Bildaufnahmen den augenblicklichen Aggregationszustand des Polymers **26** liefern. Zur Probenpräparation wurde die Polymerlösung mit 1% Uranylacetat angefärbt, um den Kontrast zwischen den Strukturen und dem Lösemittel zu erhöhen (Negativ Kontrastierungstechnik).

Die Bilder zeigen individuelle semi-flexible Polymerstränge, die sich unspezifisch zu dichten globulären Aggregaten zusammenlagern (Abb. 4.35 A und B). Der Durchmesser solcher Zusammenlagerungen liegt in einem Bereich zwischen 200 bis 600 nm. Im Kern eines solchen Aggregats (Abb. 4.35 C) ist eine hohe Konzentration von Polymersträngen erkennbar, wobei die einzelnen Stränge eine Länge von über 100 nm bei einem Durchmesser von ca. 1-2 nm erreichen können. Je weiter man sich den Außenbereich der Aggregate nähert, desto lockerer wird der Verbund und desto geringer die lokale Konzentration der Stränge (Abb. 4.35 D). Dieser globuläre Zusammenhalt der Polymere kann durch hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den Strängen erklärt werden. Zusätzlich könnten die Aggregate durch Wechselwirkungen der freien Chloridanionen mit dem positiv geladenen Polymersträngen stabilisiert werden.

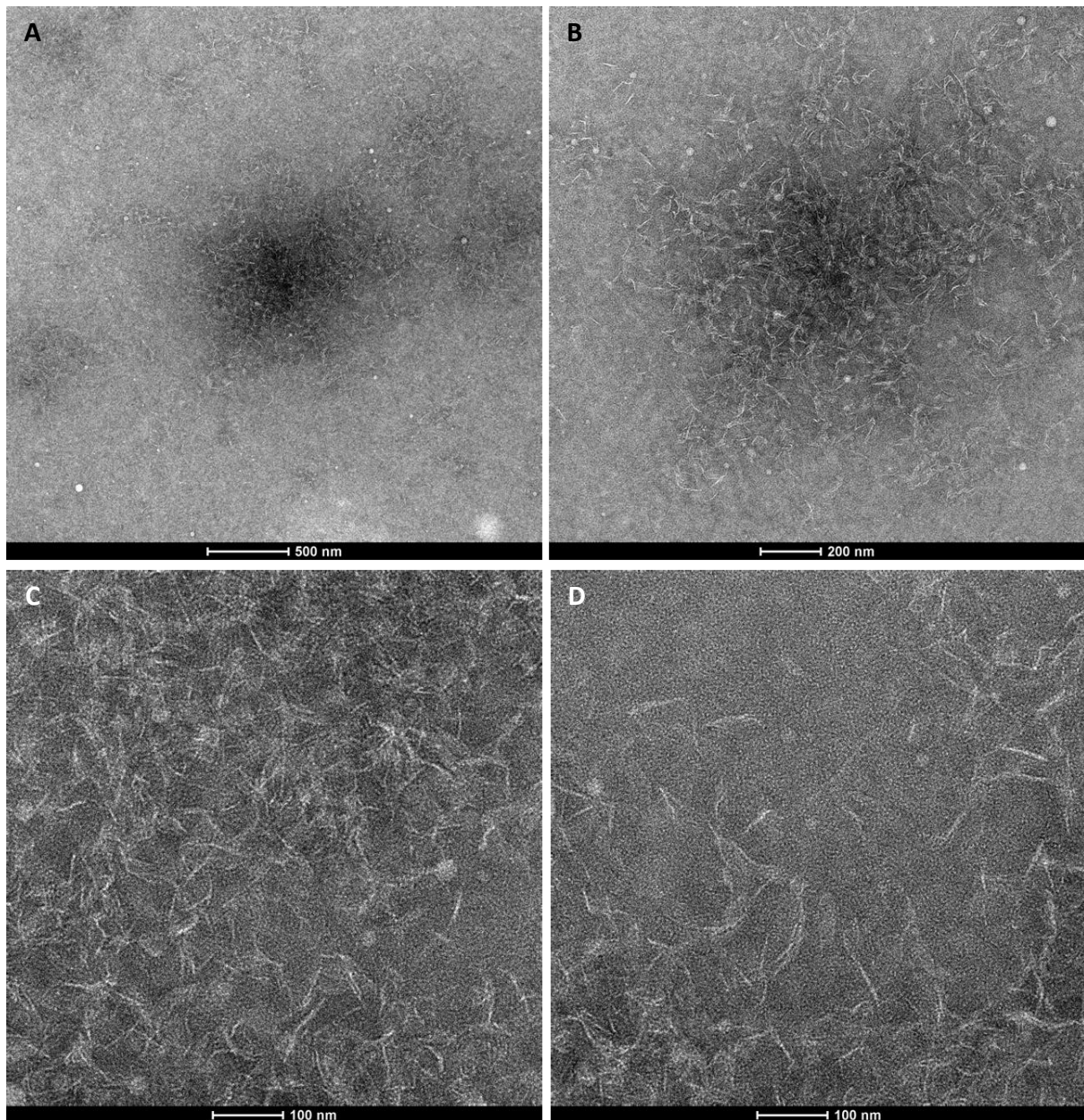


Abb. 4.35 Die beiden Kryo-TEM Übersichtsbilder A und B zeigen eine unspezifische Zusammenlagerung von individuellen Polymersträngen zu globulären Aggregaten. Das Bild C zeigt den Kernbereich eines solchen globulären Aggregats, wo es zu einer erhöhten lokalen Konzentration von Polymersträngen kommt. Bild D zeigt den Randbereich eines Aggregats, in dem die lokale Konzentration der Polymersträngen deutlich niedriger ist als im Zentrum.

In den Raum zwischen den Aggregaten sind auf den Bildern separate einzelne Polymere erkennbar (Abb. 4.36). Um diese besser analysieren zu können wurden dünnere Probenschichten (100-200 nm) für die Aufnahmen verwendet. Dies hatte gleichzeitig den Vorteil, dass keine Anfärbereagenzien mehr verwendet werden mussten, da durch die Gegenwart der schweren Eisenatome der Kontrast hoch genug war, um aussagekräftige

Bilder zu erhalten. Die Aufnahmen zeigen semi-flexible lineare Nanopolymere mit einer Länge von bis zu über 50 nm bei einem Durchmesser von ca. 1-2 nm.

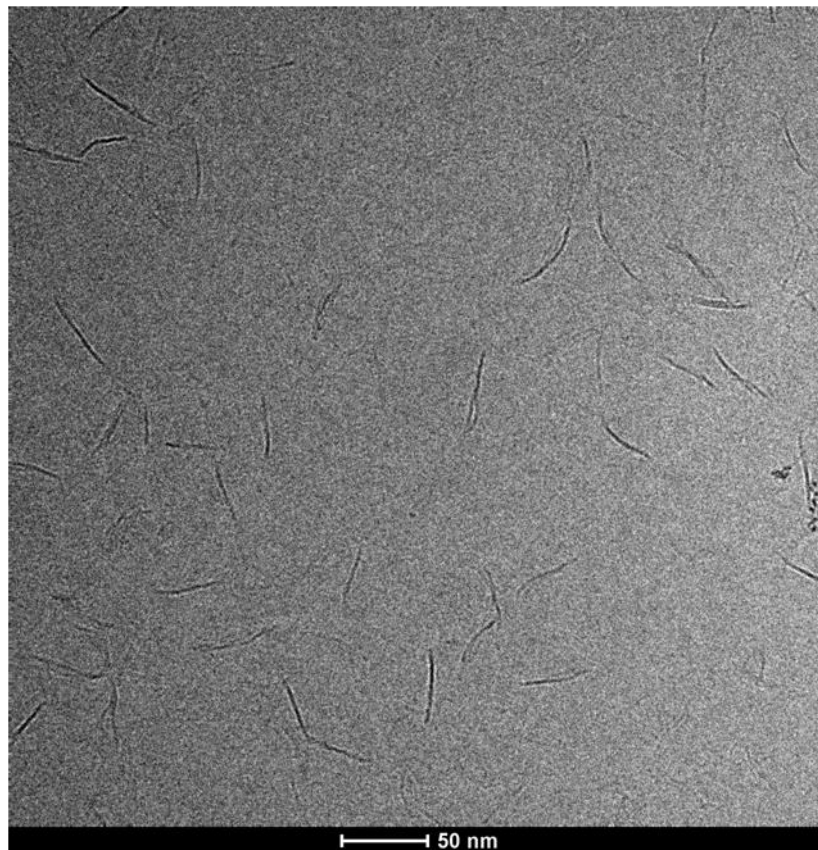


Abb. 4.36 Kryo-TEM Aufnahme des Bereichs zwischen den globulären Aggregaten. Die Aufnahme zeigt individuelle lineare Polymerstränge. Reprinted with permission from *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8961-8971. Copyright (2011) American Chemical Society.

Die aus den Kryo-TEM Aufnahmen erhaltenen Längenangaben der Polymere sind immer Minimumangaben. Der Grund hierfür ist, dass die Bilder immer nur eine zweidimensionale Betrachtung zulassen, die Polymere aber in der gefrorenen Probe flexibel in alle drei Raumrichtungen vorliegen.

In Abbildung 4.37 wird diese Gegebenheit an einem hypothetischen Beispiel erklärt. In diesem Beispiel liegt der flexible Polymerstrang (violett) schräg zwischen den roten Quadereckpunkten im Raum und besitzt eine tatsächliche Länge von 50 nm. Eine Bildaufnahme in der yz Ebene ergibt aber eine kleinere Länge von 45 nm. Wird das Polymer auf der xy Ebene abgebildet, beläuft sich die ermittelte Länge nur noch auf 30 nm. Verantwortlich hierfür ist der Umstand, dass der Längenbereich der jeweils dritten

Raumdimension nicht mehr erfasst wird. Folglich sind die in den aufgenommenen Kryo-TEM Bildern ermittelten Strukturen immer als Mindestangaben zu verstehen.

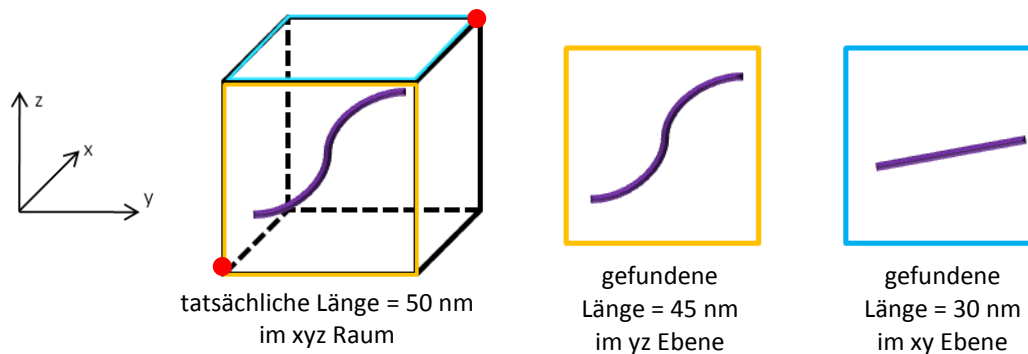


Abb. 4.37 Schematische Erklärung des auftretenden Größenfehlers bei der Auswertung von dreidimensionalen Strukturen aus zweidimensionalen Bildaufnahmen. Die Strukturen erscheinen in einer zweidimensionalen Aufnahme genauso groß oder kleiner als sie in der dreidimensionalen Realität sind.

Zur genaueren Größenanalyse wurde die Länge von 80 einzelnen Polymeresträngen gemessen und daraus eine durchschnittliche Mindestlänge von 34.1 ± 8.9 nm bei einem Durchmesser von ca. 2 nm^a ermittelt. Die auf den Kryo-TEM Aufnahmen gefunden Größendimensionen eines Polymerstranges passen zudem gut zu den berechneten Abmessungen des molekularen Einzelstranges und zu den Ergebnissen aus den TEM Aufnahmen und AFM Messungen.

Die Kryo-TEM Aufnahmen ermöglichten es nun, den Polymerisationsgrad von Polymer **26** unter den gegebenen Bedingungen ($c = 0.5 \text{ mM}$ in Wasser/DMSO = 95:5) zu bestimmen. Zusammen aus den Modelling Daten (ein Monomer hat die Länge von ca. 1.85 nm) und der im Kryo-TEM ermittelten Mindestlänge (ca. 34 nm) wurde ein durchschnittlicher Polymerisationsgrad von ca. 18 Monomeren, sowie ein durchschnittliches Molekulargewicht von ca. 11800 g/mol berechnet.

Zusammenfassend belegen die Kryo-TEM Bilder die Ausbildung von linearen semi-flexiblen Polymeresträngen, die in polarem Lösemittel stabil sind. Hierbei müsste es sich aufgrund der geringen Strangbreite (ca. 2 nm) um molekulare Einzelstränge mit einen

^a Die Auswertung der Kryo-TEM Aufnahmen erfolgte per Hand mit Lineal. Die Unterschiede in der Breite der Polymere waren $< 1 \text{ nm}$ und mit dem Lineal nicht mehr exakt genug abzulesen, um hier einen genauen Mittelwert mit Standardabweichung zu berechnen. Die Breite lag bei allen Polymeren zwischen $1\text{-}3 \text{ nm}$.

durchschnittlicher Polymerisationsgrad von 18 Monomeren handeln. Diese Polymere lagern sich teilweise unspezifisch zu globulären Aggregaten zusammen.

Dynamische Lichtstreuung

Zur Bestätigung der Ergebnisse der Kryo-TEM Aufnahmen und um zusätzliche Informationen über das Aggregationsverhalten des Polymers **26** in DMSO und dessen Verteilung darin zu gewinnen, wurden Analysen mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung (DLS) und der Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) durchgeführt. Beide Messungen und Auswertungen wurden in Kooperation mit Franziska Gröhn (MPI Mainz, Uni Erlangen) durchgeführt. Zunächst werden die Ergebnisse der DLS diskutiert.

Mit Hilfe von Lichtstreuexperimenten können gelöste oder suspendierte Makromoleküle und Molekülverbunde hinsichtlich Größe, Masse oder Form untersucht werden.^[134,152,153] Bei der Durchführung der Messung wird Licht in die Probe geschickt, wobei die dabei einfallende Strahlungswelle in Wechselwirkung mit den Molekülen tritt und dadurch abgelenkt (gestreut) wird. Aus der detektierten Streustrahlung werden anschließend die gewünschten Informationen zur Charakterisierung berechnet. Bei der DLS werden die Bewegungen der Moleküle (Brownsche Molekularbewegung) verfolgt und aus der zeitlichen Intensitätsfluktuation der Streustrahlung werden die dazugehörigen Diffusionskoeffizienten ermittelt. Aus diesen kann wiederum der hydrodynamische Radius und folglich die Größe der Moleküle berechnet werden. Mathematisch wird bei der Auswertung der Messung nicht direkt das Frequenzspektrum des Streulichts, sondern dessen Fourier-transformierte Form, die sogenannte Autokorrelationsfunktion $g^{(1)}(\tau)$ verwendet. Die Absicht der Autokorrelation ist es, die Intensitätsfluktuationen, mittels elektronischen Geräten, hoch zeitaufgelöst und quantitativ zu erfassen.

Eine Analyse der Polymerlösung **26** mit sichtbarem Laserlicht war nicht möglich, da die Probe im sichtbaren Lichtwellenbereich stark absorbiert (blau-violette Farbe der Eisenkoordination). Es wurde deshalb ein IR Laser mit einer Wellenlänge von 830 nm verwendet, mit dem schon in anderen Arbeiten gezeigt wurde, dass er sich zur

Untersuchung von farbigen Proben eignet.^[154-155] Die Messungen wurden bei einem Streuwinkel von 90° durchgeführt.

Es wurden DLS Messungen in DMSO bei Konzentrationen des Polymers **26** von 0.1 mM, 0.5 mM und 6 mM durchgeführt. Die Messungen der 0.1 mM Lösung wiesen eine zu geringe Streuintensität auf, um sie analysieren zu können. Für die 0.5 mM Polymerlösung ergab die Auswertung der Streustrahlung mittels Autokorrelationsfunktionen und die dazugehörige Verteilung der Relaxationszeiten $A(\tau)$ ein bimodales Verhalten (Abb. 4.38), wobei ein Signal einem hydrodynamischen Radius von ca. $r_H = 200\text{-}300\text{ nm}$ und das zweite Signal einem hydrodynamischen Radius von $>10\text{ }\mu\text{m}$ zugeordnet werden kann.

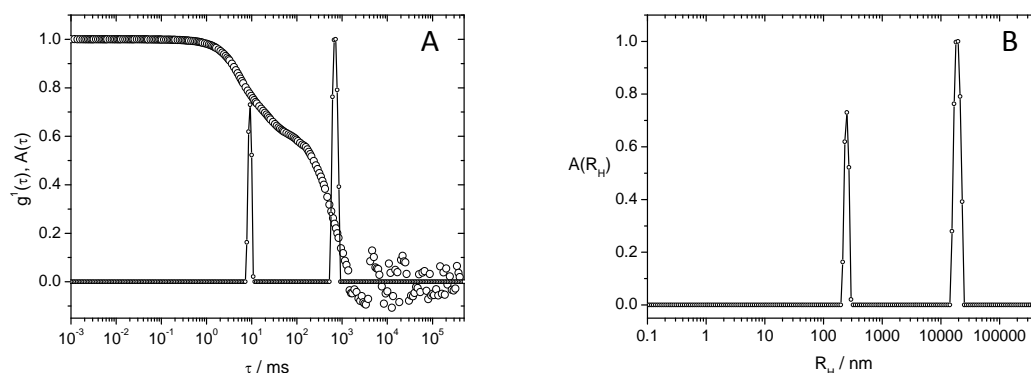


Abb. 4.38 Der Verlauf der Autokorrelationsfunktionen $g^{(1)}(\tau)$ mit der dazugehörigen Verteilung der Relaxationszeiten $A(\tau)$ (Bild A) bei einer Konzentration des Polymers **26** von 0.5 mM in DMSO und die daraus ermittelte Verteilung der hydrodynamischen Radien (Bild B). Picture A reprinted with permission from J. Am. Chem. Soc. **2011**, 133, 8961-8971. Copyright (2011) American Chemical Society.

Mehrere Versuche die großen Aggregate ($>10\text{ }\mu\text{m}$) durch Filtration abzutrennen, scheiterten. Wahrscheinlich wurden bei dem Versuch der Filtration die großen Molekülverbände durch die dabei aufgetretenen Scherkräfte zerstört und bildeten sich anschließend durch Selbstorganisation in Lösung wieder aus. Wegen dieser großen Aggregate waren zur Messung lange Messzeiten von 1800 Sekunden nötig.

Durch die langen Messzeiten war es möglich, reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Dabei wurde jedes Mal eine bimodale Verteilung gefunden und der hydrodynamische Radius der kleineren Partikel wurde auf $r_H = 235 \pm 5\text{ nm}$ bestimmt. Obwohl Die DLS Messungen in DMSO durchgeführt wurden und die der Kryo-TEM Aufnahmen aus einer wässrigen Lösung

stammen, könnte es sich bei den kleineren Partikel ($r_H = 235 \pm 5$ nm) aus der DLS um die gleichen globulären Aggregate ($\varnothing = 200$ -600 nm) handeln, die in den Kryo-TEM Bildern gefunden wurden.

Die größeren Partikel ($> 10 \mu\text{m}$), die in der dynamischen Lichtstreuung gefunden wurden, sind in ihren Abmessungen im Grenzbereich der noch mittels DLS detektierbaren Größendimensionen. Deshalb können hierzu keine verlässlichen und genaueren Angaben gemacht werden. Denkbar wäre, dass sich die kleineren Partikel nochmals weiter zu größeren Strukturen zusammenlagern.

Bei der gemessenen Konzentration von 0.5 mM konnten keine Aggregate detektiert werden, die kleiner als ca. 200 nm waren, wie es beispielsweise für einzelne Polymerstränge zu erwarten wäre. Das bedeutet allerdings nicht, dass keine solchen noch kleineren Strukturen vorhanden sind, sie könnten wegen der sehr hohen Streuintensität der großen Partikel ($> 10 \mu\text{m}$) nicht detektiert worden sein. Um vorhandene kleinere Strukturen zu erfassen, wurde eine höher konzentrierte Polymerlösung ($c = 6$ mM) mehrere Male jeweils für 5, 10 und 30 Sekunden gemessen und dabei die großen Signale der Partikel mit Hilfe der Software „dust filter“ soweit wie möglich unterdrückt. Das Ergebnis aus insgesamt je 22 solcher Messungen wurden gemittelt und für die Auswertung verwendet.

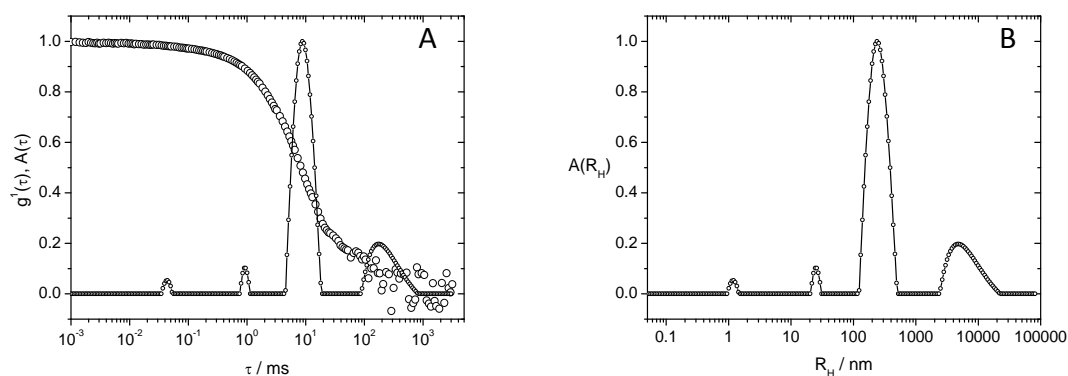


Abb. 4.39 Verlauf der Autokorrelationsfunktionen $g^{(1)}(\tau)$ mit der dazugehörigen Verteilung der Relaxationszeiten $A(\tau)$ (Bild A) bei einer Konzentration des Polymers **26** von 6 mM in DMSO und die daraus ermittelte Verteilung der hydrodynamischen Radien (Bild B). Picture A reprinted with permission from J. Am. Chem. Soc. **2011**, 133, 8961-8971. Copyright (2011) American Chemical Society.

In allen Messungen wurden zwei weitere kleinere Signale neben den beiden schon zuvor erhaltenen Signalen detektiert. Die beiden kleineren Signale haben einen hydrodynamischen Radius von $r_H = 1-1.2 \text{ nm}$ und $r_H = 25-35 \text{ nm}$. Dieses Ergebnis passt gut zu den bereits gewonnen Erkenntnissen. So müssten es sich bei den kleineren Aggregaten ($r_H = 1-1.2 \text{ nm}$) um oligomere Ringe (Dimere oder Tetramere, etc.) handeln, deren Existenz bereits durch ESI-MS, TEM und AFM Aufnahmen bestätigt wurde. Das Signal mit einen hydrodynamischen Radius von $r_H = 25-35 \text{ nm}$ müsste aus einzelnen Polymerstränge resultieren.

Kleinwinkelneutronenstreuung

Um nun Informationen über die interne Struktur der aus aggregierten Polymersträngen bestehenden globulären Partikel zu erhalten wurden Experimente mit Hilfe der Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) durchgeführt.^[107,134,156] So werden bei SANS Neutronen als Strahlungsquelle benutzt, welche nach De Broglie auch eine Welleneigenschaft zu geschrieben werden kann. Der Vorteil von Neutronen besteht in ihrer hohen Penetration in die Probe, wobei sie mit den Atomkernen wechselwirken und es dadurch zur Streuung kommt. Aus der detektierten Streustrahlung werden wieder soweit wie möglich die gewünschten Informationen berechnet (z.B. Konformation der Polymere). Die Messungen wurden am Forschungszentrum Jülich (FRM II in München am KWS 1 Gerät) mit einer 3.5 mM DMSO- d_6 Lösung des Polymers **26** durchgeführt. Hierzu wurden drei Konfigurationen von Neutronenwellenlänge λ und Proben-Detektor Abstand d verwendet ($\lambda = 0.45 \text{ nm} / d = 1.6 \text{ m}$, $\lambda = 0.45 \text{ nm} / d = 7.6 \text{ m}$ und $\lambda = 1.2 \text{ nm} / d = 7.6 \text{ m}$).

Die Auswertung der Messdaten ergab, dass große Partikel mit einem Durchmesser von über 200 nm in Lösung vorhanden sind, und bestätigt damit die Ergebnisse aus den DLS und den Kryo-TEM Aufnahmen. Besonders bemerkenswert ist, dass die erhaltenen Messkurven nicht auf eine homogene globuläre Struktur schließen lassen, sondern inhomogene Partikel zeigen, die aus einem dichten Kern und einer weniger dichten Hülle bestehen. Dies wird durch das aus den SANS Daten berechnete Verhältnis von $r_g/r = 0.62$ untermauert, da dieses Verhältnis typisch ist für inhomogene Mikrogele.^[157] Dieses Ergebnis kann gut mit einer kompakteren und dichteren Aggregation von Polymersträngen im Kern und einem lockeren

Verbund von Strängen in der Hülle erklärt werden. Diese Situation von einem dichter gepackten Kern und einer weniger dichten Hülle ist im Einklang mit den Kryo-TEM Aufnahmen, wo genau dieser Zustand visualisiert werden konnte.

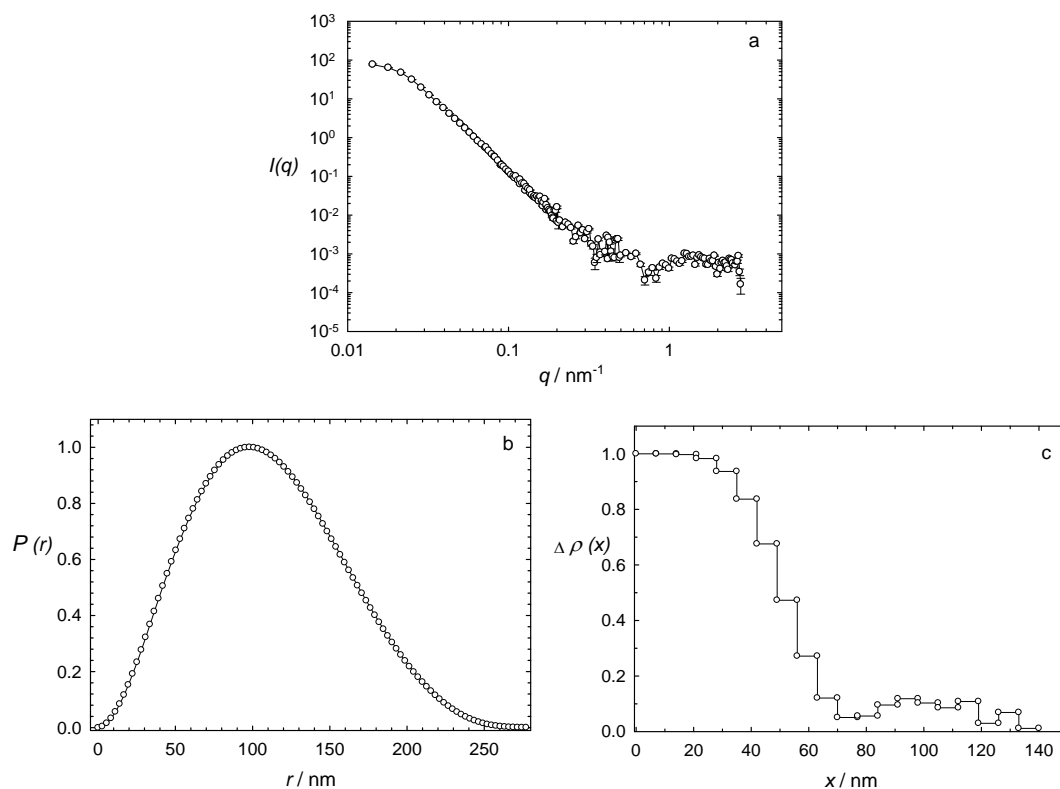


Abb. 4.40 Die erhaltenen Ergebnisse der SANS Analyse des Polymers **26**. Bild a zeigt die Streukurve $I(q)$ (arbiträren Einheiten). Die dazugehörige Paarverteilungsfunktion $P(r)$ weist auf globuläre Partikel mit einem maximalen Durchmesser von 265 nm hin (Bild b). Das entsprechende radiale Dichte Profil $\Delta \rho(x)$ in Bild c zeigt eine dichtere Kernstruktur mit einem Radius von ca. 60 nm und eine weniger Dichte Hüllenstruktur mit einem Gesamtradius des Partikels von ca. 130 nm. Reprinted with permission from J. Am. Chem. Soc. **2011**, 133, 8961-8971. Copyright (2011) American Chemical Society.

Reversibilität der Generierung des Polymers 26

Es konnte gezeigt werden, dass sich aus dem Monomer **27** nach Metallzugabe und gleichzeitigen pH-Wert zwischen 5-7 selbstständig ein stabiles lineares Polymer **26** in polarem Lösemittel (DMSO, Wasser) ausbildet. Fragen zur Reversibilität der Polymergenerierung wie: „Lässt sich die Polymerisierung von Monomer **27** reversibel und orthogonal durch externe Stimuli steuern?“ bleiben zwar noch offen, werden aber noch in diesem Abschnitt beantwortet.

Die Reversibilität der Bindung zwischen den Monomeren ist eine charakteristische Eigenschaft von supramolekularen Polymeren, weshalb dieses Verhalten für das Polymer **26** analysiert werden soll.^[9] Beide Bindungsstellen im Polymer **26**, sowohl die zwitterionische als auch die Metallkoordination, sollten orthogonal und reversibel beeinflussbar sein.

Zunächst wurde das Verhalten der zwitterionischen Bindungsstelle von Polymer **26** mittels Kapillarviskosimetrie bei 25 °C analysiert. Nur bei einem pH-Wert zwischen 5-7 liegt das Zwitterion vor und es kommt zur Ausbildung eines lokalen Dimers. Ist der pH-Wert höher oder niedriger, liegt die protonierte bzw. deprotonierte Form vor und folglich kann es nicht zur Dimerisierung der zwitterionischen Bindungsstelle kommen. Die eigenständige Ausbildung des Polymers **26** ist unter diesen Verhältnissen nicht möglich.

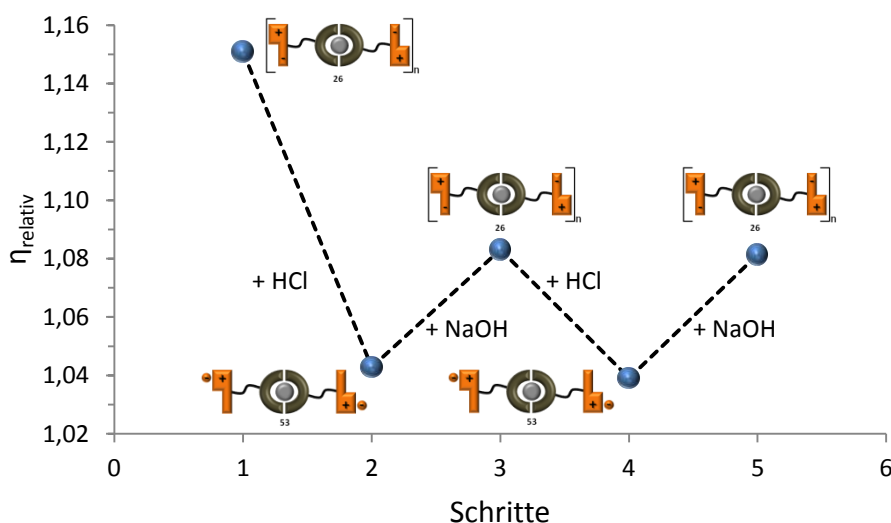


Abb. 4.41 Veränderung von η_{rel} einer Lösung des Polymers **26** (6.8 mM, DMSO) nach abwechselnder Zugabe der gleichen Menge an Salzsäure bzw. Natronlauge. Adapted with permission from J. Am. Chem. Soc. **2011**, 133, 8961-8971. Copyright (2011) American Chemical Society.

Um dies zu analysieren wurde die relative Viskosität einer Lösung des Polymers **26** ($c = 6.8 \text{ mM}$, $V = 7 \text{ mL}$) in DMSO auf 1.15 bestimmt und im direkten Anschluss Salzsäure (100 μL , 1M, 2.1 Äq.) dazugegeben. Dadurch wurde die zwitterionische Bindungsstelle protoniert und die Ausbildung des Polymers **26** gestört. Wie erwartet wurde für den dabei entstandenen Komplex **53** eine niedrigere Viskosität von $\eta_{rel} = 1.04$ gemessen. Nach Zugabe der gleichen Menge an Natronlauge (100 μL , 1M, 2.1 Äq.) kam es zur Regenerierung des Zwitterions und damit gleichzeitig zur Reorganisation des Polymers **26**, was sich in einem Anstieg der

Viskosität auf einen Wert von $\eta_{\text{rel.}} = 1.08$ bemerkbar machte. Es ist nicht verwunderlich, dass der ursprüngliche Viskositätswert von 1.15 nicht wieder erreicht wurde, da sich durch die Zugabe der Säure und der Lauge die Zusammensetzung des Lösemittels änderte (von DMSO zu einem DMSO/Wasser Gemisch). Dies spiegelt nur ein weiteres charakteristisches Verhalten von supramolekularen Polymeren wieder, dass die Stabilität der Bindung (hier die Ausbildung des lokalen Dimers) und folglich auch der Polymerisationsgrad vom verwendeten Lösungsmittel beeinflusst werden.^[76,77,85] So wurde in früheren Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe gezeigt, dass die Dimerisierung des Zwitterions **1** in DMSO mit einer Bindungskonstante von $K_{\text{dim}} > 10^9 \text{ M}^{-1}$ eine deutlich größere Stabilität besitzt als in Wasser mit einem Wert von $K_{\text{dim}} = 170 \text{ M}^{-1}$.^[62-65] Liegt nun wie oben erwähnt ein DMSO/Wasser Gemisch vor, kommt es vermutlich zu einer Mikrosolvatation der zwitterionischen Bindungsselle durch die Wassermoleküle. Diese Solvatation beeinflusst dann auch die Ausbildung des Polymers **26**. Liegt einmal eine solche Mikrosolvatation vor, sollte eine weitere Zugabe von Wasser keine großen Auswirkungen mehr auf die Dimerisierung haben. So führte die erneute quantitative Zugabe von Salzsäure und Natronlauge zu den gleichen wie zuvor gemessenen Viskositätswerten von 1.04 und 1.08. Dies zeigt, dass die zwitterionische Bindungsstelle reversibel schaltbar ist und bedeutet damit gleichzeitig, dass sich die Generierung des Polymers **26** durch die zwitterionischen Bindungsstelle reversibel über den pH-Wert steuern lässt.

Die Reversibilität der Metallkoordinationsbindungsstelle wurde mittels UV-Vis Spektroskopie untersucht. Zu einer Lösung des Dimers **52•52** ($c = 0.06 \text{ mM}$) in DMSO wurde Eisen(II)chlorid (0.55 Äq., $c = 6.0 \text{ mM}$, DMSO) gegeben, worauf sich die zuvor farblose Lösung sofort tief blau-violett färbte. Im dazugehörigen Spektrum entstand eine MLCT Bande, die charakteristisch für eine erfolgreiche Entstehung des Eisen(II)-Terpyridin Komplexes ist und damit gleichzeitig bei dieser Konzentration auf die Ausbildung von zyklischen Oligomeren **26z** hinweist. Die Zugabe eines Überschusses des stark Metall konkurrierenden Liganden HEEDTA **29** (10 Äq.) führte innerhalb von acht Stunden Rührens bei 50 °C zur Dekomplexierung der Oligomere **26z**, was sowohl durch die Entfärbung der Lösung als auch durch das Verschwinden der MLCT-Bande im UV-Vis Spektrum bestätigt wurde. HEEDTA **29**

ist Literaturbekannt für seine starke Affinität zu Eisen(II) ($\log K = 12.2$)^b, sowie einer weiteren Reihe von Übergangsmetallen.^[88,158,159] Eine erneute Zugabe von Eisen(II)chlorid (9.5 Äq.) führte wieder zur blau-violetten Färbung der Lösung und zum Auftauchen der MLCT-Bande im UV-Vis Spektrum, was die Regenerierung der Oligomere **26z** belegt und damit zeigt, dass die Metall-Koordinationsstelle reversibel beeinflussbar ist.

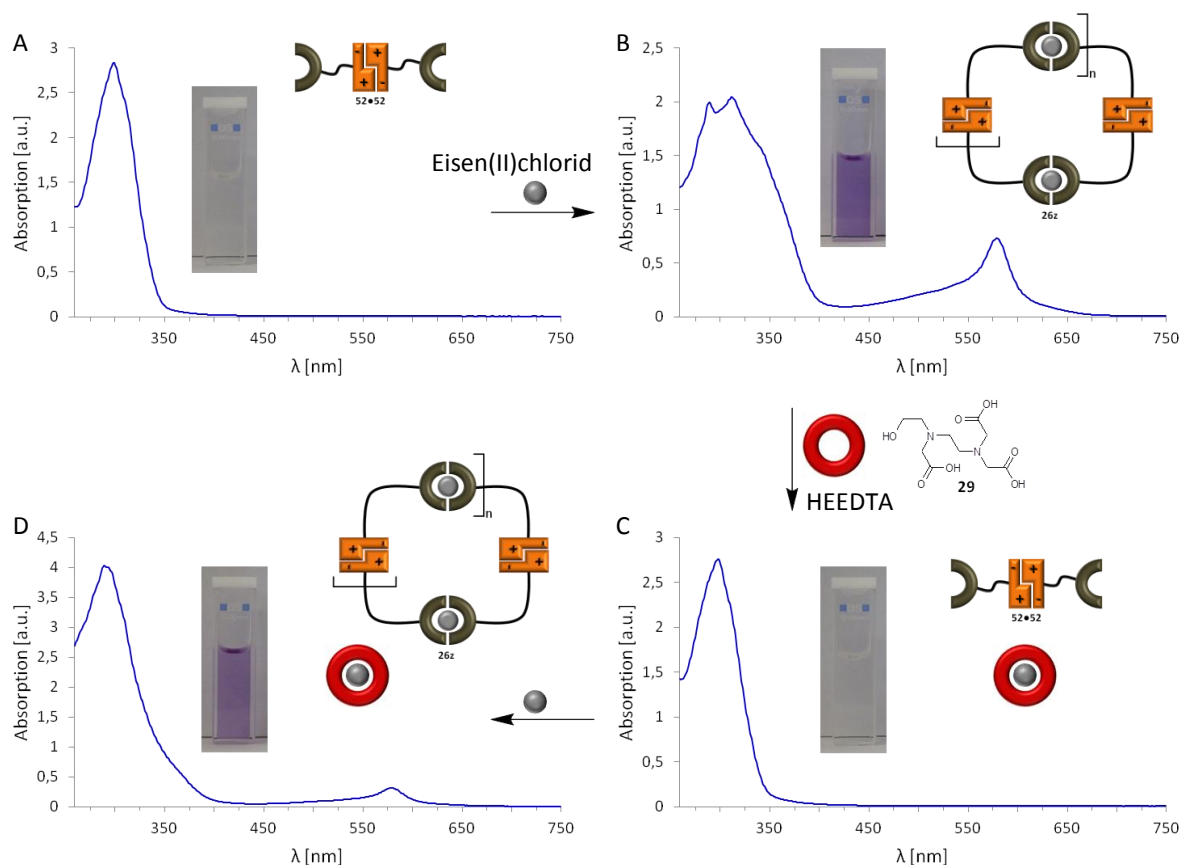


Abb. 4.42 Die Reversibilität der Metall-Ligand Bindungsstelle analysiert mit Hilfe der UV-Vis Spektroskopie. Die Abbildung A zeigt das Spektrum des Dimers **52•52**. Nach Zugabe von Eisen(II)chlorid erscheint eine MLCT-Bande als Merkmal für die Ausbildung von zyklischen Oligomeren **26z** (B). Die anschließende Zugabe von HEEDTA **29** hat eine Dekomplexierung der Oligomere **26z** zur Folge (C). Eine erneute Zugabe von Eisen(II)chlorid führt schließlich wieder zur Reorganisation der Oligomere **26z**. Adapted with permission from J. Am. Chem. Soc. **2011**, 133, 8961-8971. Copyright (2011) American Chemical Society.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass sich ausgehend von Verbindung **26** sowohl die zwitterionische als auch die koordinative Bindungsstelle reversibel und orthogonal voneinander steuern lassen.

^b Terpyridin kommt im Vergleich auf einen geringeren Wert von $\log K = 7$.^[159]

Dynamisches Verhalten des Polymers 26 in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Kettenlänge von supramolekularen Polymeren wird durch die Stabilität (Stärke) der nicht-kovalenten Bindung, von der Konzentration der Monomere und von der Temperatur beeinflusst.^[9] Die Stabilität der nicht-kovalenten Bindungen des Polymers **26** in polaren Lösungsmitteln und wurde ebenso analysiert wie der Einfluss der Konzentration der Monomere auf die Polymerisation. In diesem Teilabschnitt soll nun das dynamische Verhalten des Polymers **26** in Abhängigkeit von der Temperatur diskutiert werden. Hierzu wurden in Lösung Informationen über die Dynamik der beiden Bindungsstellen des Polymers **26** gesammelt. Denn durch diese Dynamik der Bindung kann ein supramolekulares Polymer generell durch Bindungsspaltung und anschließender Neuknüpfung der Bindung mit freien Bindungsstellen auf äußere Belastungen (Stress) reagieren. Dieser dynamische Prozess der Bindungsspaltung und Neubildung wird bei höheren Temperaturen schneller. Dadurch werden die Polymerketten bei höheren Temperaturen kürzer, der Polymerisationsgrad sinkt und das Polymer kann schneller auf die äußere Belastung reagieren.^[9]

Zunächst wurde eine blau-violette Lösung des Polymers ($c = 6 \text{ mM}$) in DMSO auf 180°C erhitzt und bei dieser Temperatur eine Stunde lang gerührt. Sollte es bei dieser Temperatur zu einer dauerhaften Spaltung der Metallkoordination kommen, müsste sich das in einer Entfärbung der Lösung bemerkbar machen. Die charakteristische blau-violette Farbe der Lösung veränderte sich dabei nicht, was darauf hinweist, dass die Metallkoordination bis zu dieser Temperatur intakt bleibt.

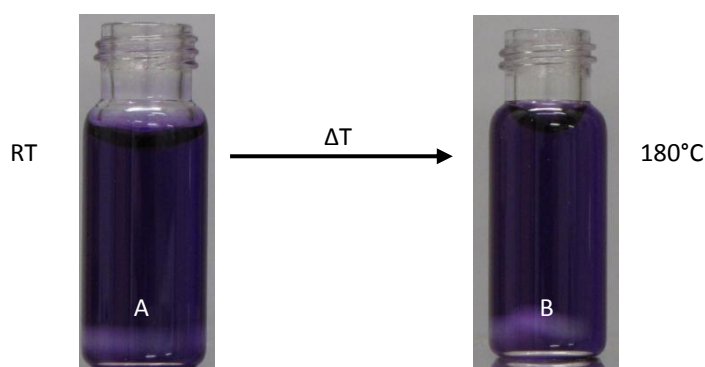


Abb. 4.43 Dieselbe Lösung des Polymers **26** bei Raumtemperatur (A) und bei 180°C (B). Optisch ist keine Veränderung erkennbar.

Bei etwas niedrigeren Temperaturen von maximal 70°C wurde die Dynamik und die Stabilität des Zwitterions mittels ^1H -NMR Spektroskopie untersucht. Noch höhere Temperaturen konnten aus Gründen des Messgerätschutzes nicht durchgeführt werden. Es wurden drei Spektren des Polymers **26** ($\text{DMSO-}d_6$) aufgenommen.

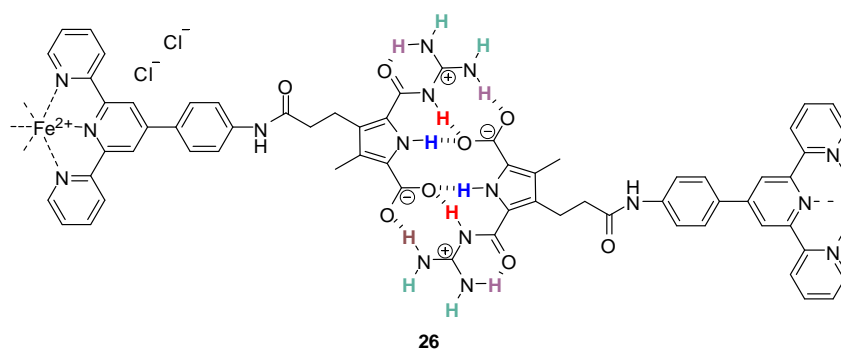
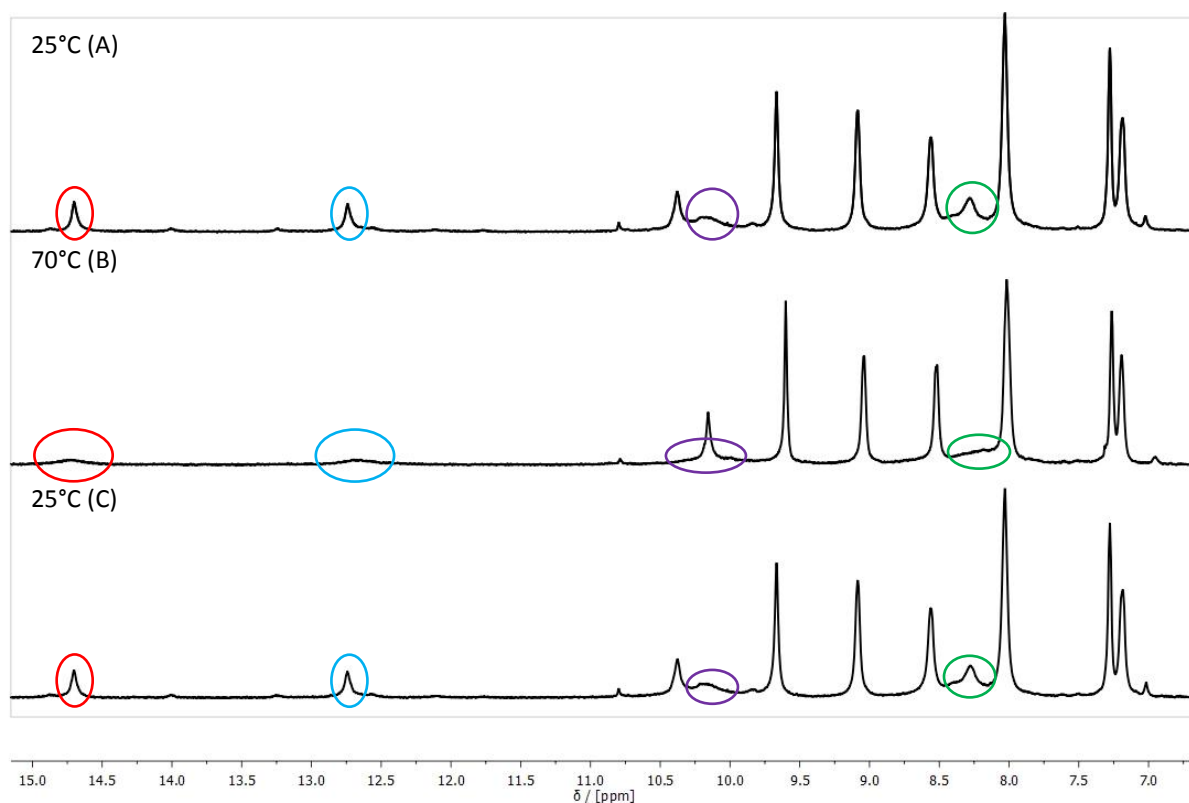


Abb. 4.44 Ausschnitt des ^1H -NMR Spektrums von Polymer **26** bei verschiedenen Temperaturen.

Zunächst wurde ein Spektrum der Probe bei 25°C, dann bei 70°C und nach dem Abkühlen der Probe erneut bei 25°C aufgenommen. Alle Spektren (Abb. 4.44) zeigen keine Verschiebung der signifikanten Guanidinio-Protonen (farbig markiert) was zeigt, dass es zu

keiner permanenten Bindungsspaltung kommt und die Dimerisierung auch bei höheren Temperaturen vorhanden und stabil ist. Allerdings kommt es bei 70°C zu einer deutlichen Peakverbreiterung der Guanidinio-Protonen, was mit dem schnelleren Austausch der Guanidinio-Protonen mit den Deuteronen des Lösmittels und der höheren Dynamik der zwitterionischen Bindung erklärt werden kann. So kommt es zu einer schnelleren dynamischen Spaltung und Neubildung der Ionenpaare, wodurch die Protonen ständig eine leicht andere chemische Umgebung vorfinden, woraus dann wiederum eine Peakverbreiterung resultiert. Wie erwartet zeigen die Protonenpeaks, die zum Terpyridinsystem gehören, keine signifikante Verbreiterung oder Verschiebung.

Diese im Hochtemperatur NMR gefundene dynamische Spaltung-Neubildung der Ionenpaare müsste sich auch in Form von kürzeren Kettenlängen des Polymers **26** wiederfinden lassen. Diese Beeinflussung durch die Temperatur müsste sich demnach auf das Fließverhalten des Polymers **26** auswirken und sollte sich mittels Kapillarviskosimetrie nachweisen lassen. Hierzu wurde die relative Viskosität einer Lösung des Polymers **26** ($c = 6.8 \text{ mM}$) in DMSO bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

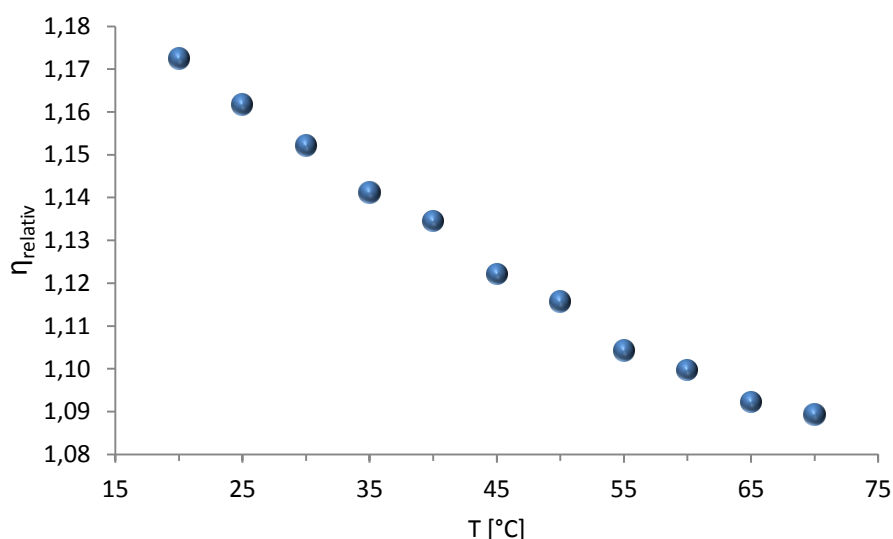


Abb. 4.45 Die Abhängigkeit der relativen Viskosität des Polymers **26** von der Temperatur.

Von 20 °C bis 70 °C wurden jeweils die Laufzeiten der Polymerlösung und die des reinen Lösemittels in fünf Grad Celsius Schritten gemessen. Vor jeder Messung wurden die Lösungen 30 Minuten lang temperiert. In Abbildung 4.45 ist das Ergebnis der Messungen

gezeigt. Die relative Viskosität nimmt stetig bei Erhöhung der Temperatur ab. Dieses Verhalten wurde erwartet und ist durch das schnellere dynamische Verhalten des Polymers **26** bei höheren Temperaturen erklärbar. Es kommt zu einer schnelleren Spaltung und Neuausbildung der zwitterionischen Bindung, was die Lebensdauer längerer Polymerketten verringert. Die kürzeren Ketten können schneller auf die durch die Scherkräfte verursachten Belastungen in der Kapillare reagieren, was sich in einer geringeren Viskosität wiederfindet. Der Polymerisationsgrad ist damit von Temperatur abhängig, was eine charakteristische Eigenschaft supramolekularer Polymere ist.

Insgesamt konnte mit Hilfe der verschiedenen Messmethoden gezeigt werden, dass das Monomer **27** bei einem pH-Wert von 5-7 und nach Zugabe von Eisen(II)chlorid stabile vermutlich molekulare Polymerstränge in polaren Lösemitteln (DMSO, Wasser) ausbildet. Zudem wurde aufgeklärt, dass die Polymerisation nach einem Ring-Ketten Mechanismus verläuft und sich die einzelnen Polymerstränge in Lösung zu größeren globulären Aggregaten zusammenlagern. Der Polymerisationsgrad ist von der Temperatur abhängig d.h. je höher die Temperatur, desto kürzer die Kettenlänge. Die reversible Beeinflussung der orthogonalen Bindungen des Polymers **26** konnte durch Veränderung des pH-Wertes (< 5) und durch Zugabe des Metall konkurrierenden Chelatliganden HEEDTA **29** erreicht werden.

Es ist nun interessant wie sich das Verhalten von Polymer **26** verändert wenn die Metall Bindungsstelle so verändert wird, dass eine 3:1 (Ligand:Metall) Stöchiometrie möglich wird. Vermutlich könnte sich ein polymeres Netzwerk ausbilden, welches die Fließeigenschaften einer Lösung drastischer beeinflusst als es das lineare Polymer **26** getan hat. Die ersten Bausteine und Messungen zu dieser neuen Fragestellung werden im nächsten Kapitel diskutiert.

4.2 BAUSTEINE FÜR EIN REVERSIBLES VERZWEIGTES METALLO-SUPRAMOLEKULARES POLYMER **33 MIT ORTHOGONALEN BINDUNGSSTELLEN**

Die Idee und das Konzept zur Darstellung des linearen Nanopolymers **26** sollen nun hin zu verzweigten Polymerstrukturen erweitert werden. Das Ziel war die Darstellung eines Monomers mit orthogonalen Bindungsstellen, welches in der Lage sein soll, in polaren

Lösemitteln ein stabiles verzweigtes Polymernetzwerk auszubilden. Hierzu musste der Ligand im Monomer so verändert werden, dass eine 3:1 (Ligand:Metall) Komplexierung möglich wurde. Als potentielle Liganden hierfür wurden zwei verschiedene Bipyridine **34** und **35** getestet. Die beiden denkbaren Zielmonomere **30** und **31** sind in Abbildung 4.46 zu sehen.

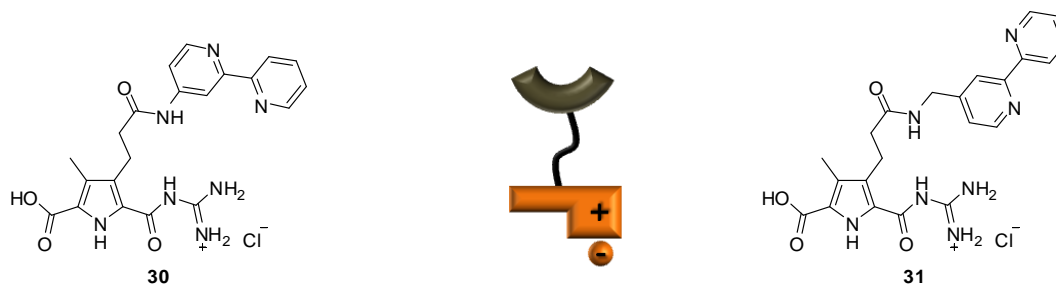


Abb. 4.46 Die möglichen Zielmonomere **30** und **31**.

Es wird nun ein möglicher Darstellungsweg dieser beiden Zielverbindungen **30** und **31** erläutert. So sollte sich die Vorstufe **36** synthetisch durch Kupplungsreaktionen mit den beiden Literaturbekannten Bipyridinaminen **34** und **35** zu den geschützten Zielemonomeren **37** und **38** umsetzen lassen. Eine anschließende Entschützung mit Trifluoressigsäure und Salzsäure müsste zu den gewünschten Zielmonomeren **30** und **31** führen.

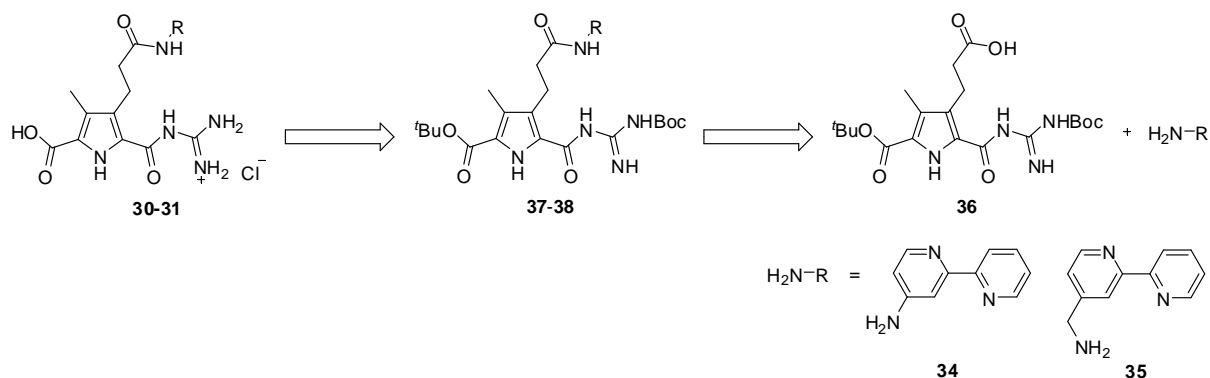


Abb. 4.47 Die Retrosynthese der Monomere **30** und **31**.

Im Folgenden wird zunächst die Darstellung der beiden Bipyridine **34** und **35** diskutiert, woraufhin ihre weiteren Umsetzungen und Umsetzungsversuche folgen.

4.2.1 Die Synthese der Liganden **34** und **35**

Die Darstellung der beiden Bipyridine **34** und **35** erfolgte in enger Anlehnung an bereits Literaturbekannte Syntheseprotokolle.^[124,160-163]

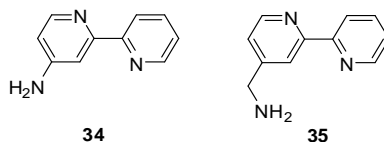


Abb. 4.48 Die beiden Zielliganden **34** und **35**.

Es wurde versucht die einzelnen Darstellungswege zu optimieren um die Ausbeute zu erhöhen und die synthetische Zugänglichkeit (z.B.: Reaktionsdauer, Minimierung der Arbeitsschritte etc.) zu erleichtern.

Die Darstellung des Bipyridinamin **34**^[124]

Die Darstellung des heteroaromatischen Amins **34** gelang durch Reduktion der Nitroverbindung **54** mit Natriumborhydrid. Die Umsetzung wurde unter Argonatmosphäre und Lichtausschluss durchgeführt. So konnte das reaktive Amin **34** als gelber Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten werden. Diese luftempfindliche Verbindung **34** musste unter Schutzgas und Lichtausschluss im Kühlschrank aufbewahrt werden. Der Darstellungsweg zum Nitrobipyridin **54** wurde bereits in der Diplomarbeit diskutiert und wird deshalb hier nicht weiter erläutert.

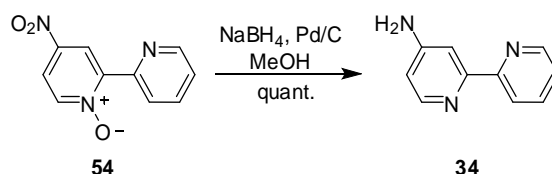


Abb. 4.49 Die Reduzierung des Nitrobipyridins **54** zum Amin **34**.

Die Darstellung des Bipyridinamin **35**^[124,160-163]

Zur besseren Übersicht des gewählten Darstellungswegs wird dieser zunächst retrosynthetisch erläutert, bevor die einzelnen Synthesen diskutiert werden. Ausgehend von Acetylpyridin **55** sollte sich dieses mit Pyridin und Jod zum Pyridiniumiodid **56** umsetzen

lassen, wodurch eine nachfolgende Heterocyclisierung mit dem Crotonaldehyden **57** zum Bipyridinderivat **58** möglich wird. Anschließend sollte der Aldehyd **59** durch Oxidation der Methylgruppe von Verbindung **58** darstellbar sein. Die so erhaltene Aldehydfunktion müsste im Folgenden mit Ammoniumhydroxid zum Oxim **60** überführbar sein. Im letzten Reaktionsschritt sollte das Amin **35** durch Hydrierung der Verbindung **60** erhalten werden.

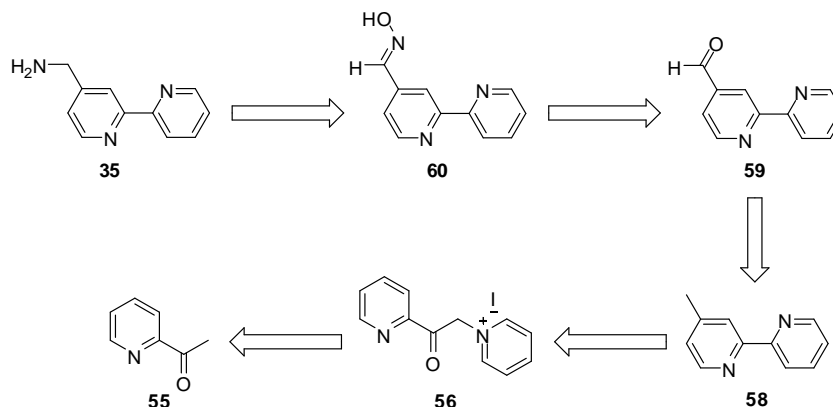


Abb. 4.50 Der geplante Darstellungsweg für den Liganden **35** in retrosynthetischer Aufgliederung.

Die Darstellung des primärenamins **35** erfolgte in nur fünf Syntheseschritten. Ausgehend von Acetylpyridin **55** gelang die Synthese von Verbindung **56** durch Umsetzung mit Pyridin und Iod bei 130°C.^[124,162,163]

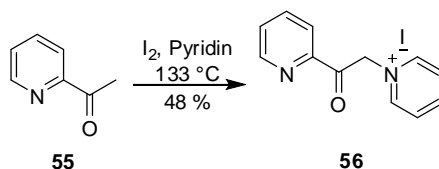


Abb. 4.51 Die Darstellung des Pyridiniumiodids **56**.

Nach fünf Stunden Reaktionsdauer wurde die Umsetzung beendet, da mittels dünnschichtchromatographischer Kontrolle keine weitere Umsetzung mehr festgestellt werden konnte. Zur Aufarbeitung wurde das Rohprodukt aus Methanol mit Aktivkohle heiß umkristallisiert. Das Produkt **56** wurde mit einer Ausbeute von 48 % als metallisch glänzender Feststoff erhalten, was in etwa der Literatursausbeute von 54 % entspricht. Die Ausbeuteverluste lassen sich durch entstandene Nebenprodukte und durch Produktverluste bei der Aufarbeitung mittels Aktivkohle erklären. Der Versuch, die Ausbeute durch mildere

Bedingungen bei der Aufarbeitung (z.B. weniger Aktivkohle) oder durch säulenchromatographische Reinigung mittels RP-18 Material schlug fehl.

Der nächste Reaktionsschritt war eine Heterocyclisierung, um eine Bipyridinfunktion aufzubauen. Hierzu wurde das Edukt **56** mit dem Crotonaldehyden **57** und Ammoniumacetat umgesetzt.^[160]

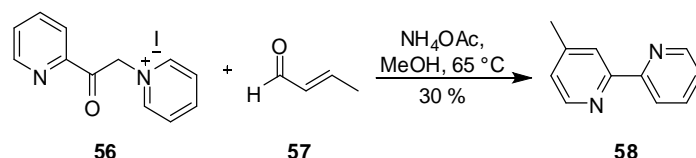


Abb. 4.52 Die Darstellung des Bipyridins **58**.

Die DC-Kontrolle zeigte, dass nach 24 Stunden keine weitere Umsetzung mehr erfolgte, weshalb die Reaktion nun beendet und das erhaltene hochviskose schwarze Öl mittels Extraktion aufgearbeitet wurde. Das Produkt **58** konnte als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 30 % gewonnen werden, was unter dem Literaturwert von 40 % lag. Die Ursachen für die Ausbeuteverluste liegen vermutlich in der Aufarbeitung. Laut Literatur sollte sich Hexan zur Extraktion des entstandenen schwarzen Öls gut eignen. In der Praxis hingegen gelang es nicht, das gewünschte Produkt mittels Hexan zufriedenstellend vom schwarzen Öl abzutrennen, da das Produkt eine mäßige Löslichkeit in Hexan zeigte und es zusätzlich zu einer schlechten Suspension während des Extrahierens kam. Damit ist gemeint, dass sich beim Extrahieren große Tröpfchen ($\varnothing = \text{ca. } 0.5\text{--}1 \text{ cm}$) vom schwarzen Öl in Hexan ausbildeten, wodurch die Grenzfläche der beiden Phasen und damit der Stoffaustausch nur sehr gering waren. Mit Hexan als Extraktionsmedium wurden nur Ausbeuten von ca. 20 % erreicht. Aus diesem Grund wurden Essigsäureethylester und Diethylether für die Extraktion getestet. Am besten eignete sich Diethylether, womit die Ausbeute auf 30 % gesteigert werden konnte. Allerdings wäre es für weitere Umsetzungen sinnvoll ein anderes Lösemittel zu finden, welches sich für die Extraktion besser eignen würde.

Die anschließende Oxidation des Bipyridins **58** zum Aldehyd **59** erfolgte bei 160 °C mit Selendioxid.^[161] Laut DC-Kontrolle war die Reaktion nach fünf Stunden abgeschlossen. Nachdem das Gemisch auf 90–95 °C abgekühlt war, wurde Wasser zugegeben. Der dabei ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit Dioxan gewaschen, um das gewünschte

Produkt aus dem Feststoff zu lösen. Der gewünschte Aldehyd **59** wurde als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 96 % erhalten, was deutlich über der Literatursausbeute von 67 % lag. Die Reinheit wurde mittels ^1H -NMR überprüft. Die gesteigerte Ausbeute lässt sich durch das Waschen des ausgefallenen Feststoffes erklären. Im Vergleich zur Literaturangabe wurde die fünffache Menge an Dioxan zum Herauslösen des Produktes verwendet.

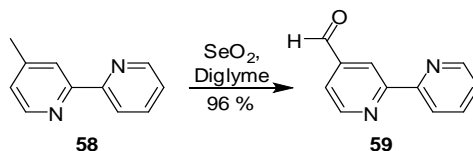


Abb. 4.53 Die Oxidation des Bipyridins **58** zum Aldehyd **59**.

In die Seitenkette des Bipyridins wurde nun durch Umsetzung des Aldehyds **59** mit Hydroxylaminhydrochlorid eine Oximfunktion generiert.^[161] Nach vier Stunden Umsetzung unter Rückfluss bei 90 °C war die Reaktion laut DC-Kontrolle abgeschlossen. Nach Aufarbeitung wurde das Produkt **60** als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 72 % erhalten (Literatursausbeute: 90 %). Die geringere Ausbeute resultiert wahrscheinlich in der nicht vollständigen Ausfällung des Oxims **60** während der Aufarbeitung.

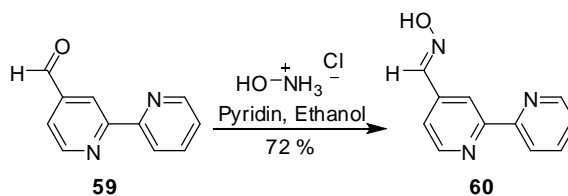


Abb. 4.54 Die Darstellung des Oxims **60**.

Der letzte Syntheseschritt zur Darstellung des Aminobipyridins **35** war die Reduktion des Oxims **60**.^[161] Nach vier Stunden Reaktionszeit konnte eine vollständige Umsetzung des Edukts mittels DC-Kontrolle bestätigt werden.

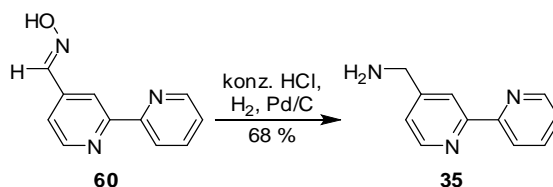


Abb. 4.55 Die Reduktion des Oxims **60** zum Zielliganden **35**.

Nach Aufarbeitung wurde der gewünschte Ligand **35** als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 68 % erhalten, was in etwa der Literaturausbeute von 75 % entspricht. Durch ^1H -NMR-Spektroskopie konnte festgestellt werden, dass die Verbindung **35** an der Luft nicht stabil ist und sich bereits nach zwei Tagen komplett zersetzt hatte.

Im Folgenden werden die Darstellungsversuche von Monomer **32** und die Darstellung von Monomer **33** diskutiert.

4.2.2 Der Syntheseversuch des geschützten Zielmonomers **37**

Die Umsetzung des Bipyridin-Liganden **34** mit der Carbonsäure **36** wurde unter Schutzgasatmosphäre mit drei verschiedenen Kupplungsreagenzien PyBOP, HATU und CAIBE getestet. Alle drei Darstellungsversuche führten nicht zum geschützten Monomer **37**. Es konnten nur Edukte und Nebenprodukte isoliert werden. Im Folgenden werden die einzelnen Syntheseveruche und die möglichen Ursachen für ihr Scheitern diskutiert.

*Darstellungsversuch des geschützten Monomers **37** mittels PyBOP*

Die Carbonsäure **36** und das Amin **34** wurden mit PyBOP in einem DCM/DMF Lösungsmittelgemisch bei Raumtemperatur gerührt. Nach 120 Stunden zeigte die DC-Kontrolle keine weitere Veränderung mehr an, woraufhin das Reaktionsgemisch aufgearbeitet wurde. Nach Gefriertrocknung wurde ein gelber, klebriger Feststoff erhalten, dessen ^1H -NMR Spektrum keine eindeutigen Hinweise auf das gewünschte Produkt lieferte. Es wurde ein Gemisch aus Edukten und nicht weiter identifizierbaren Nebenprodukten gefunden.

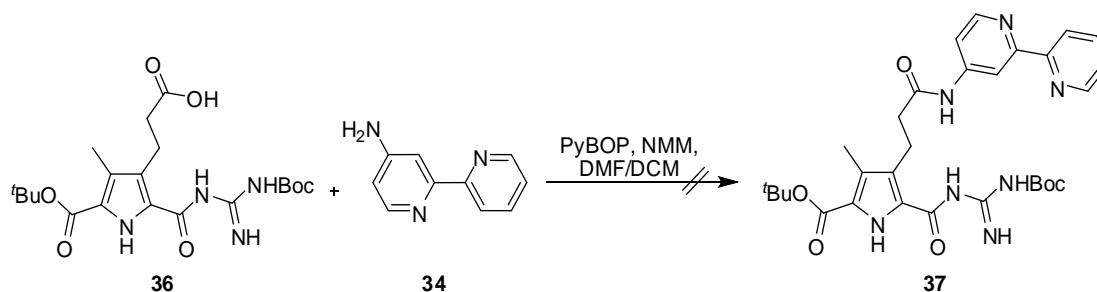


Abb. 4.56 Der Darstellungsversuch des geschützten Monomers **37** mit Hilfe von PyBOP.

Darstellungsversuch des geschützten Monomers 37 mittels HATU

Zunächst wurde die Verbindung **36** mit HATU in einem DCM/DMF Lösungsmittelgemisch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, um die Bildung des Aktivesters zu gewährleisten. Dann wurde das Amin **34** zugegeben und weitere 120 Stunden gerührt. Anschließend wurde der Ansatz aufgearbeitet und ein gelber, klebriger Feststoff als Rohprodukt erhalten. Das ^1H -NMR Spektrum wies darauf hin, dass das gewünschte Produkt in einem Gemisch aus Verunreinigungen vorliegen könnte. Nach MPLC Reinigung auf normaler Phase wurde ein schwach gelber Feststoff erhalten, dessen ^1H -NMR Spektrum keine eindeutigen Produktpeaks zeigte. Des Weiteren wurden bei der säulenchromatographischen Reinigung Edukt und Kupplungsreagenz abgetrennt.

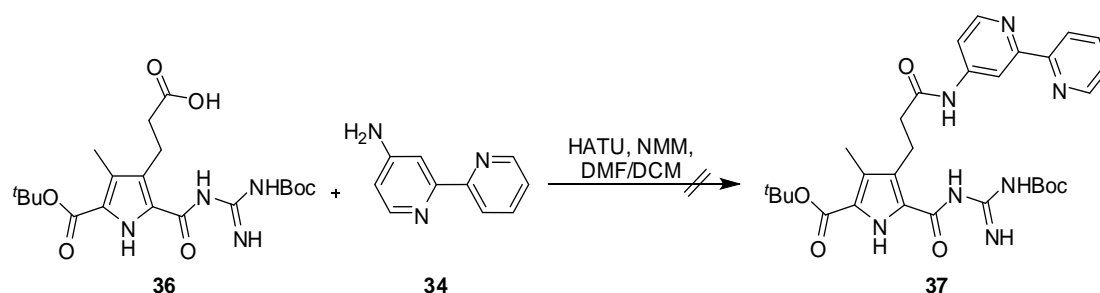


Abb. 4.57 Darstellungsversuch des geschützten Monomers **37** mit Hilfe von HATU.

Darstellungsversuch des geschützten Monomers 37 via Säurechlorid-Generierung

Die Carbonsäure **36** wurde zunächst in einem DCM/DMF-Gemisch gelöst und bei Raumtemperatur mit CAIBE aktiviert, um so das Säurechlorid zu generieren. Diese Lösung wurde dann zu einer Lösung des Amins **34** in DCM/DMF gegeben und gerührt. Laut DC-Kontrolle trat auch nach 120 Stunden keine Veränderung auf, woraufhin das Reaktionsgemisch aufgearbeitet wurde. Es wurde ein hellgelber Feststoff erhalten, dessen ^1H -NMR Spektrum zeigte, dass nicht das gewünschte Produkt **37** sondern die Edukte isoliert wurden.

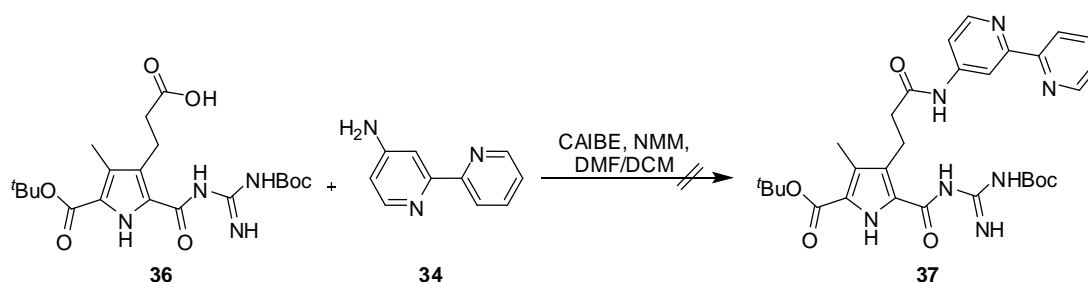


Abb. 4.58 Der Darstellungsversuch des geschützten Monomers **37** via Säurechlorid Generierung.

Die Darstellung des geschützten Zielmonomers **37** konnte noch nicht erfolgreich realisiert werden. Hierfür könnte die geringe Reaktivität des heteroaromatischen Amins **34** ein Grund zu sein. An dieser Stelle wurden keine weiteren Darstellungsversuche getestet und die weitere Konzentration der Arbeit auf die Umsetzungen mit dem im Vergleich zum heteroaromatischen Amin **34** reaktiveren primären Amin **35** gerichtet.

4.2.3 Darstellung des geschützten Monomers **38** und dessen Eisen(II)komplex **61**

Zunächst wird die Darstellung der geschützten Monomers **38** und dessen Metallkoordination diskutiert. Anschließend wird die weitere Synthese zum Zielemonomer **31** und die daraus resultierende Generierung des Polymers **33** sowie ersten Analysen erörtert.

Zur Darstellung der Vorstufe **38** wurden die Carbonsäure **36**, HATU und NMM in DMF gelöst und eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt, um die Bildung des Aktivesters zu gewährleisten. Gleichzeitig wurde das Amin **35** separat unter Schutzgasatmosphäre *in situ* hergestellt und anschließend mit dem entstandenen Aktivester umgesetzt. Die separate Generierung des Amins **35** war entscheidend für den Erfolg der Synthese, da nur so vollständig gewährleistet blieb, dass es zu keiner Zersetzung des Amins **35** an der Luft oder während längerer Aufbewahrung kam. Laut DC-Kontrolle trat nach 48 Stunden keine weitere Umsetzung mehr auf. Nach säulenchromatographischer Reinigung über basischem Aluminimoxid wurde das gewünschte Produkt als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 57 % erhalten. Mit diesem geschützten Monomer **38** wurde nun die Komplexierung mit Eisen(II)chlorid getestet. Sofort nach Zugabe von Eisen(II)chlorid zu einer farblosen Lösung der Vorstufe **38** wurde die Lösung himbeerrot, was laut Literatur charakteristisch für eine

Eisen-Bipyridin Koordination ist.^[164] Nach Aufarbeitung wurde der gewünschte Komplex **61** als himbeerroter Feststoff mit einer Ausbeute von 76 % erhalten.

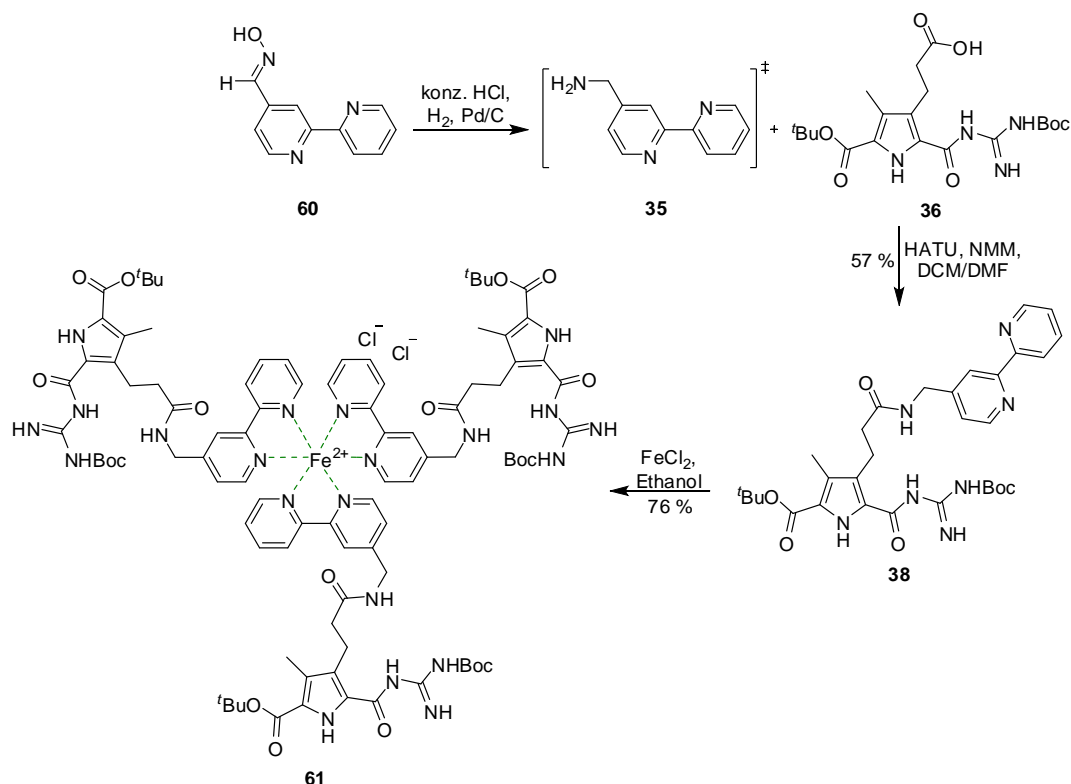


Abb. 4.59 Die Darstellung der geschützten Vorstufe **38**, sowie deren anschließende Komplexierung mit Eisen(II)chlorid zur Koordinationsverbindung **61**.

4.2.4 Analyse des Komplexierungsverhaltens von Vorstufe **38** mittels physikalisch-chemischer Methoden

Um mehr Informationen über die Metallkomplexierung zu erhalten (z.B.: Molekülgröße, genaue Stöchiometrie) wurde diese Bindungsstelle näher analysiert. Die Ergebnisse dazu werden im diesem Abschnitt diskutiert.

¹H-NMR Spektroskopie

Der Vergleich der ¹H-NMR Spektren in DMSO-*d*₆ des geschützten Monomers **38** mit dem des Komplexes **61** zeigen, dass die Zugabe von Eisenchlorid zur deutlichen Veränderung der chemischen Verschiebung der Bipyridin-Signale führte, während bei den Signalen der Pyrrolfunktion und allen Guanidin-Protonen keine Veränderungen beobachtet wurden.

Folglich wird die geschützte Bindungsstelle des Zwitterions nicht von der Eisenkoordination beeinflusst. Aufgrund der Flexibilität der Verbindung **38** könnte es nach der Eisenkomplexierung im Komplex **61** teilweise zu intramolekularen Wechselwirkungen (H-Brücken) zwischen den geschützten zwitterionischen Bindungsstellen gekommen sein, was die Aufspaltung der Guanidin-Protonen (braun und grün markiert) erklären würde.

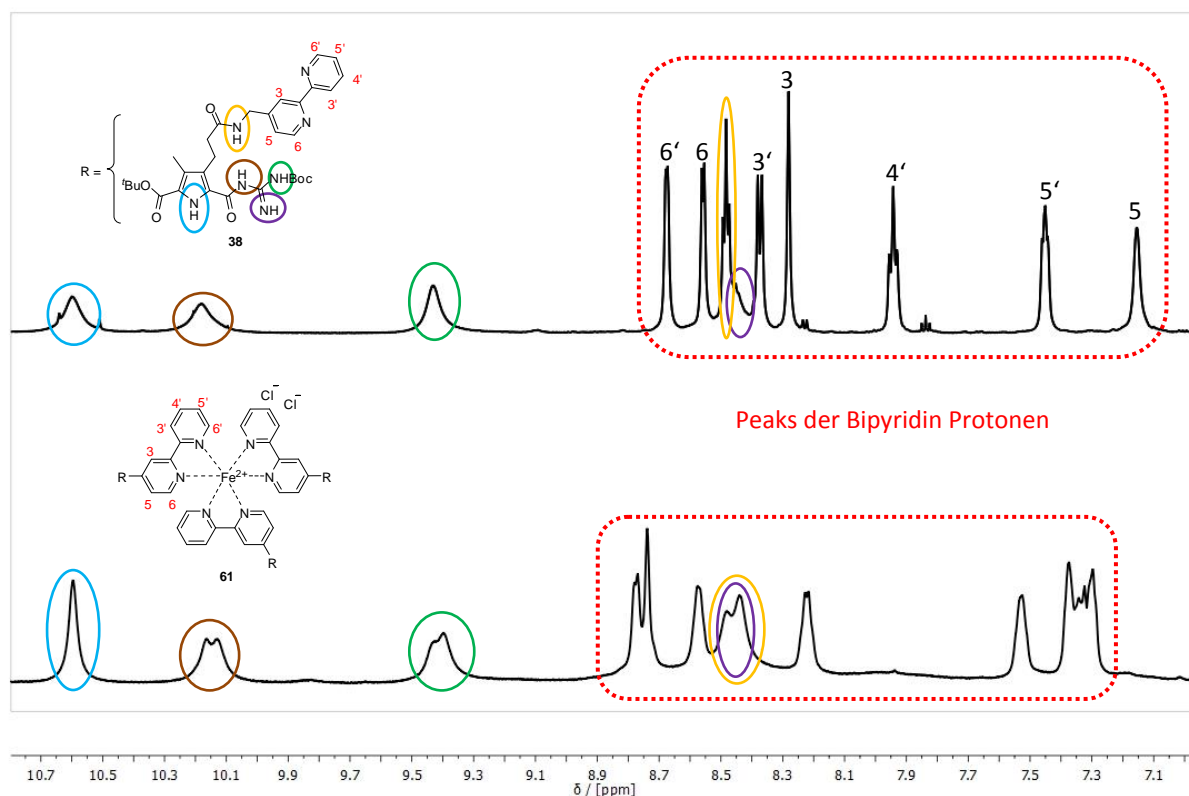


Abb.4.60 Vergleich der Peakverschiebungen in Ausschnitten aus den ^1H -NMR Spektren der Vorstufe **38** und des Komplexes **61**.

Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie ist eine wichtige Analysemethode in der organischen Chemie. Mit kleinsten Substanzmengen können die relativen Molekülmassen und sogar die Elementarzusammensetzung einer Verbindung bestimmt werden.^[165] Hier wurde die Massenspektrometrie dazu verwendet, um die Existenz von Vorstufe **38** und Komplex **61** in der Gasphase zu bestätigen und dadurch Informationen über die Stöchiometrie der

Metallkomplexierung zu erhalten. In Abb. 4.61 sind die HR-ESI Massenspektren von beiden Verbindungen dargestellt.

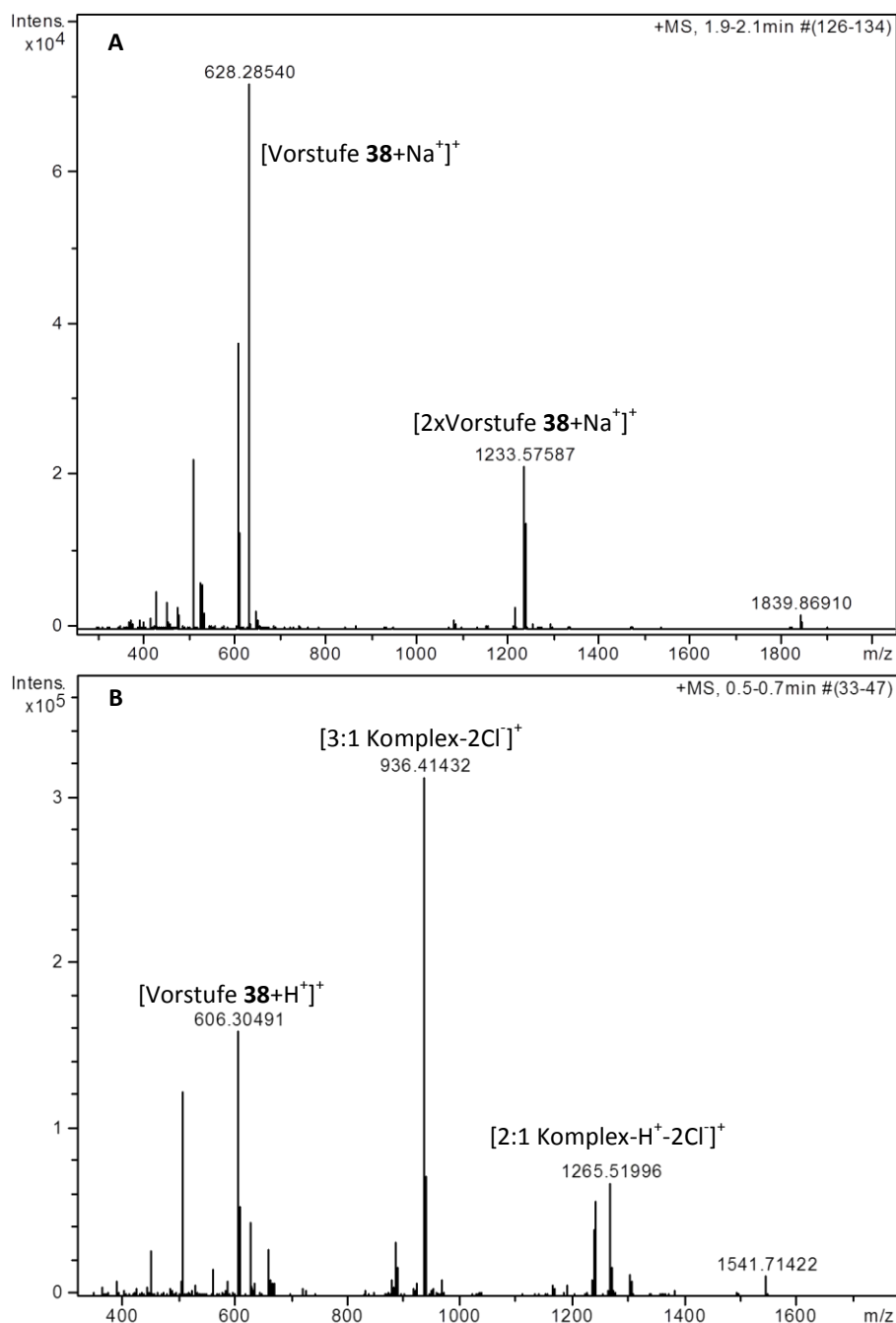


Abb. 4.61 Die ESI-MS Spektren von Verbindung **38** (A) und Komplex **61** (B).

Im Spektrum der Vorstufe **38** kann das Signal mit der stärksten Intensität dem des Molekülpeaks $[M+Na^+]^+$ zu geordnet werden (Abb. 4.61 A). Ein kleineres Signal bei doppelt so hoher Masse entspricht dem des Dimers **38•38** $[2M+Na^+]^+$. Obwohl im Dimer **38•38** die

beiden Ionenpaare noch nicht wie im Dimer **62•62** generiert sind, reicht vermutlich die Stabilität der multiplen Wasserstoffbrücken in der Gasphase für die Dimerisierung von Verbindung **38•38** aus. Es könnten aber auch zusätzlich elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den geschützten Monomeren **38** und des Natriumions zur Stabilisierung des Dimers **38•38** beitragen. Im Spektrum des Komplexes **61** kann das Signal mit der stärksten Intensität dem des Molekülpeaks $[3:1 \text{ Komplex}-2\text{Cl}]^{2+}$ zu geordnet werden, was einer 3:1 (Ligand:Metall) Stöchiometrie entspricht (Abb. 4.61 B). Zwei weitere Signale konnten als Fragmente des Komplexes **61** identifiziert werden. So entspricht ein Signal der unkomplexierten Vorstufe **38** $[\text{M}+\text{H}^+]^+$ und ein Weiteres der eines 2:1 Komplexes $[2:1 \text{ Komplex}-\text{H}^+-2\text{Cl}]^+$. Dieses Ergebnis bestätigt, dass es zu einer Eisenkomplexierung durch Verbindung **38** gekommen ist und dass der gewünschte Komplex **61** zumindest zu großen Teilen in der gewünschten Stöchiometrie erhalten wurde.

DOSY-NMR Spektroskopie

Um Informationen über die Größe der beiden Moleküle **38** und **61** in Lösung zu erhalten, wurden Messungen mit Hilfe der diffusionsgerichteten NMR Spektroskopie durchgeführt. Die Messungen deuten darauf hin, dass eine Eisenkomplexierung stattgefunden hat. In DMSO- d_6 beträgt die Diffusionskonstante für Vorstufe **38** ($c = 21.1 \text{ mM}$) $D = 1.77 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ($\log D = -9.75$) und verringert sich nach Zugabe von 0.33 Äquivalenten Eisen(II) für Komplex **61** ($c = 21.1 \text{ mM}$) auf $D = 9.82 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ($\log D = -10.0$). Mit Hilfe der Stokes-Einstein Gleichung wurde als erste Näherung die Molekülgröße berechnet.^[125] Hierbei wurde eine globuläre Teilchenform angenommen. Der ermittelte hydrodynamische Radius von $r_H = 0.6 \text{ nm}$ für Verbindung **38** vergrößerte sich nach der Metallzugabe auf $r_H = 1.1 \text{ nm}$ für den Komplex **61** und weist wegen der deutlichen Molekülvergrößerung auf eine erfolgreiche Komplexierung hin.

Die Farbveränderung, die Veränderung der chemischen Verschiebung im ^1H -NMR Spektrum, die Peaks in den Massenspektren, sowie die durch DOSY-NMR ermittelten relativen Größen der beiden Verbindungen deuten darauf hin, dass der gewünschte Eisen-Bipyridin-Komplex **61** erfolgreich synthetisiert wurde. Damit konnte gezeigt werden, dass

sich der gewählte Bipyridinligand **38** prinzipiell für den Bau eines verzweigten Metallo-supramolekularen Polymers eignen sollte.

4.2.5 Die Darstellung des verzweigten Metallo-supramolekularen Polymers **33** und dessen Analyse mittels physikalisch-chemischer Methoden

Vor der Polymer Generierung musste zunächst das Monomer **31** dargestellt werden.

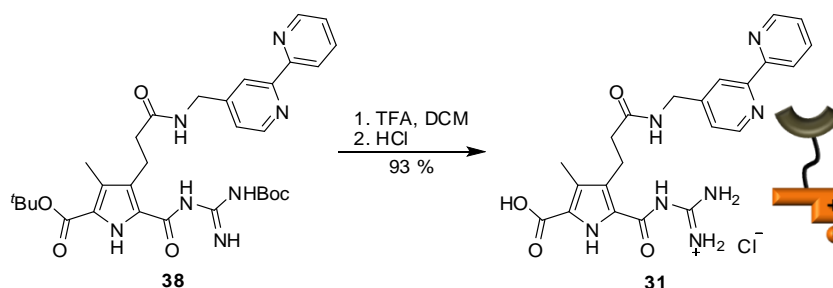


Abb. 4.62 Die Entschützung von Vorstufe **38** zum Zielmonomer **31**.

Die Entschützung der Verbindung **38** zur Zielverbindung **31** gelang mit Trifluoressigsäure und anschließender Umsalzung mit 1 M Salzsäure. Das heteroditopische Zielmonomer **31** wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 93 % erhalten.

Ausgehend vom Monomer **31** sollten sich nun pH vermittelt Dimere **62•62** und nach anschließender Metallzugabe verzweigte Polymere **33** ausbilden.

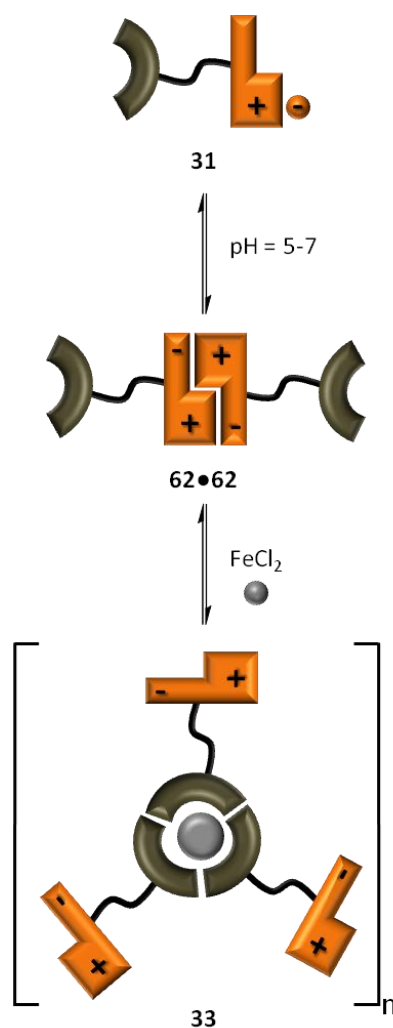


Abb. 4.63 Schematische Darstellung der schrittweisen Selbstorganisation des Monomers **31** durch externe Stimuli.

Im Folgenden wird zunächst die präparative Darstellung des Dimers **62•62** und des Polymers **33** beschrieben. Im Anschluss daran werden erste Analysen der Verbindung **33** diskutiert, um Informationen über dessen Aggregationsverhalten und Eigenschaften zu erhalten.

Das Monomer **31** wurde in einem Wasser/Methanol Gemisch fein suspendiert und durch langsame Zugabe verdünnter Natronlauge ein pH-Wert von 5-7 eingestellt, wobei sich sofort ein flockiger Niederschlag ausgebildet hatte. Das Zwitterion **62** konnte als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 80 % gewonnen werden.

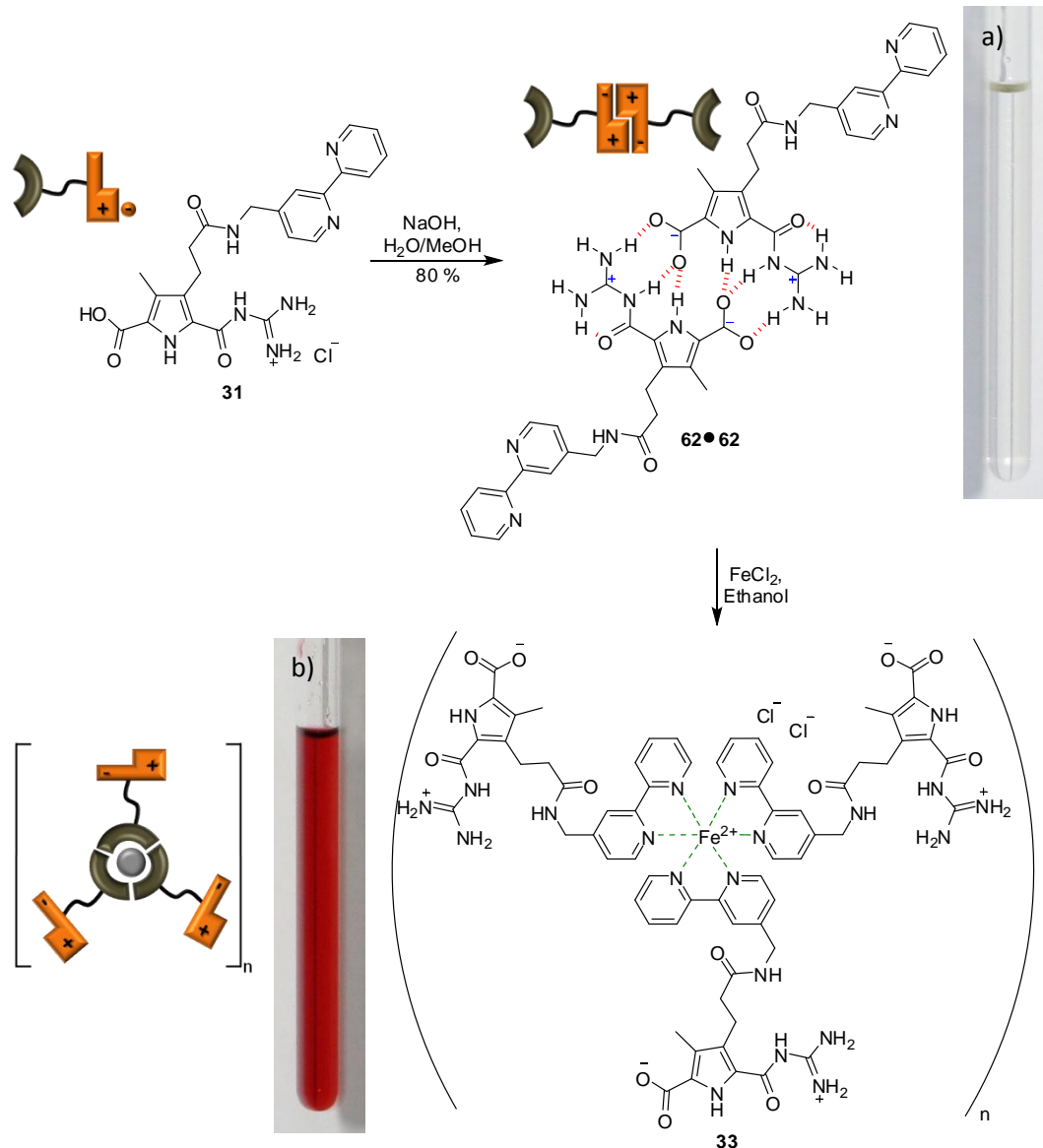


Abb. 4.64 Die Darstellung des Polymers **33** via Dimer **62•62**. Die Bilder der DMSO Lösungen zeigen den Farbumschlag vor und nach der Polymerisation. Bild a zeigt die farblose Lösung vom Dimer **62•62** und Bild b die himbeerrote Lösung des Polymers **33** nach Zugabe von Eisen(II)chlorid.

Letztlich erfolgte die Polymerisation durch schrittweise Zugabe von insgesamt 0.33 Äquivalenten Eisen(II)chlorid zu einer Lösung des Dimers **62•62** in Ethanol. Die zuvor farblose Lösung änderte sofort nach Metallzugabe ihre Farbe nach himbeerrot, was für eine erfolgreiche Eisen-Bipyridin Koordination spricht. Nach Aufarbeitung konnte ein roter fluffiger Feststoff gewonnen werden. Die mit diesem Feststoff durchgeführten Analysen ergaben bisher noch kein eindeutiges Bild über die Stöchiometrie der Metallkoordination (2:1 oder 3:1, Ligand:Metall) und der Aggregation von Verbindung **33**. Es gibt Hinweise

darauf, dass ein Gemisch aus teilweise unkomplexierten Monomeren **31** und zweifach bzw. dreifach komplexierten Spezies vorliegt. Diese gefundenen Hinweise werden im weiteren Verlauf dieses Kapitels erläutert. Aus diesem Grund konnte keine verlässliche Ausbeute angegeben werden. Wird allerdings eine reine dreifach Koordination angenommen, so beträgt die Ausbeute 62 % und bei einer zweifachen Koordination beläuft sie sich auf 59 %. Im Folgenden werden die mit Verbindung **33** bereits durchgeführten Analysen und Messungen diskutiert.

¹H-NMR Spektroskopie

Durch den Vergleich der ¹H-NMR Spektren des Monomers **31**, des Dimers **62•62** und des Polymers **33** konnten Informationen erhalten werden, ob die Eisenkomplexierung erfolgreich war und ob eine oder keine gegenseitige Beeinflussung der beiden Bindungsstellen vorhanden ist. Alle Spektren wurden in DMSO-*d*₆ aufgenommen. Im Vergleich der ¹H-NMR Spektren des Monomers **31** mit dem des Dimers **62•62** konnten wie erwartet die charakteristischen Protonenverschiebungen für die zwitterionische Bindungsstelle nachgewiesen werden. Für die Ausbildung der dimeren Struktur ist hierbei besonders die Verschiebung des Amid-Protons (blau) zum tieferen Feld signifikant.^[62,64] Alle zum Bipyridin gehörenden Protonen erfahren nahezu keine Verschiebung. Dies zeigt, dass weder die zwitterionische Dimerisierung durch den Liganden, noch der Ligand durch die zwitterionische Dimerisierung beeinflusst werden.

Verglichen mit dem Monomer **31** und dem Dimer **62•62** zeigt das ¹H-NMR Spektrum der Verbindung **33** eine deutliche Peakverbreiterung aller Signale, was auf die Ausbildung größerer Spezies hindeutet. Die charakteristischen Peakverschiebungen des Zwitterions sind deutlich zu erkennen, allerdings kommt es im Peakbereich der Metallkoordination zu einer Überlagerung der Protonensignale, wodurch es nicht möglich ist, diese Signale eindeutig zu identifizieren und einem spezifischen Proton zuzuordnen. Diese Überlagerungen und die Verbreiterungen der Peaks könnten darauf hindeuten, dass ein Gemisch aus unterschiedlichen Spezies vorliegt und dass es zumindest teilweise zu einer erfolgreichen Eisenkomplexierung durch den Bipyridinliganden kam. Es besteht jedoch keine gegenseitige

Beeinflussung oder Störung der beiden Bindungsstellen, da keine Verschiebung der zwitterionischen Bindungsstelle beobachtet wurde.

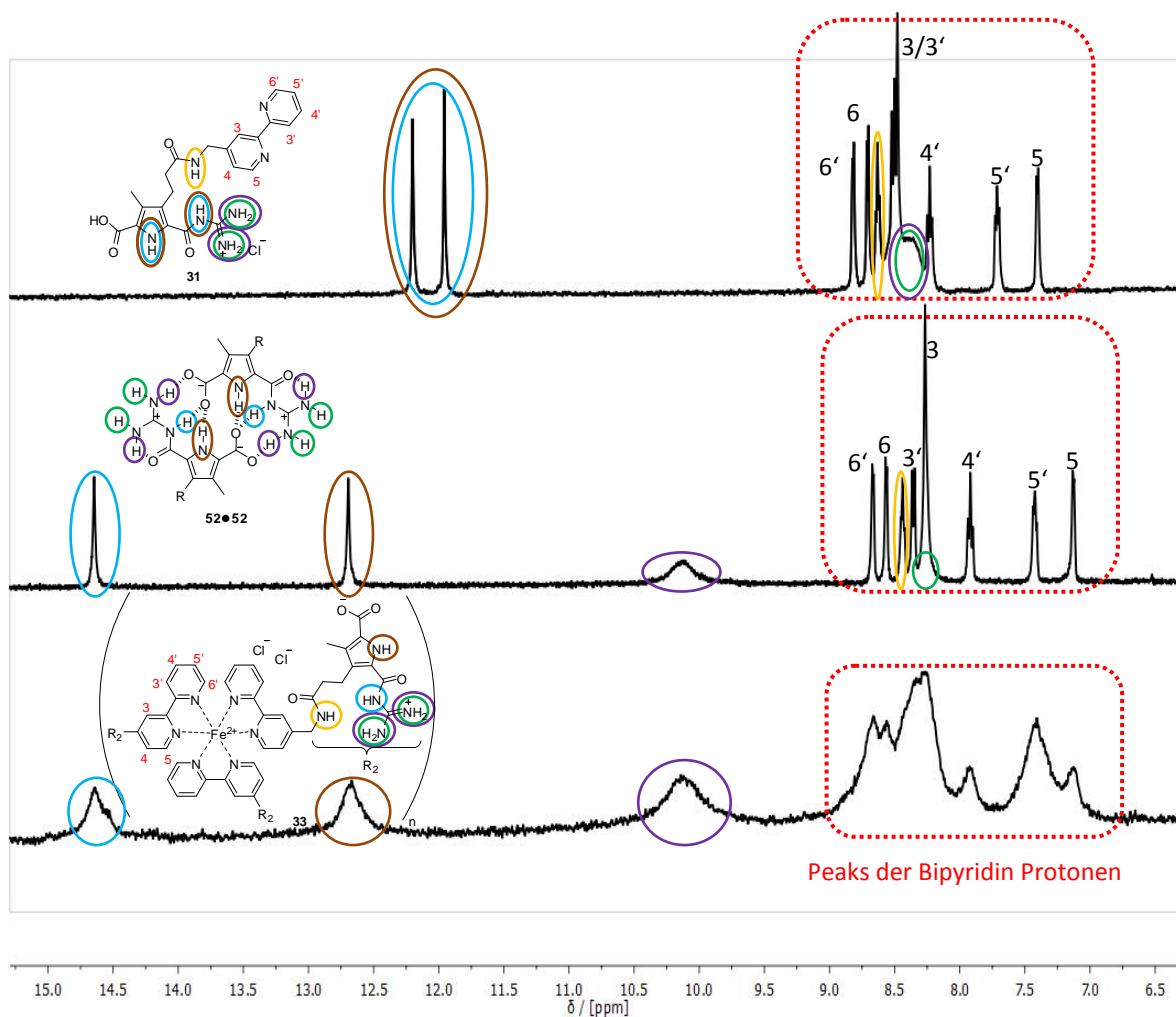


Abb. 4.65 Vergleich der Peakverschiebungen in Ausschnitten aus den ^1H -NMR Spektren des Monomers **31**, des Dimers **62•62** und des Polymers **33**.

Massenspektrometrie

Die Aufnahme und Analyse eines HR-ESI Spektrums von Verbindung **33** lieferte weitere Hinweise über die Stöchiometrie der Metallkomplexierung (Abb. 4.66). Im Spektrum wurden zwei signifikante Signale detektiert. Das Signal mit der stärkeren Intensität bei $m/z = 450.1907$ kann dem Molekülpeak $[\text{M}^+ - \text{Cl}]^+$ des unkomplexierten Monomers **31** zugeordnet werden. Das Signal mit der schwächeren Intensität bei ca. doppelt so hoher Masse $m/z = 953.2916$ entspricht dem eines 2:1 (Ligand:Metall) Komplexes [2:1

Komplex- $\text{H}^+-2\text{Cl}^-]^+$. Dieses Ergebnis bestätigt, dass es in Verbindung **33** zu einer Eisenkomplexierung gekommen ist. Jedoch konnte nur eine 2:1 Stöchiometrie nachgewiesen werden. Dies muss aber nicht zwangsläufig bedeuten, dass die gewünschte 3:1 Spezies in Lösung nicht existiert hat. Es könnte durchaus sein, dass sich diese während des Messvorgangs in einzelne Fragmente (z.B. Monomer **31** und einen 2:1 Komplex) zersetzt hat.

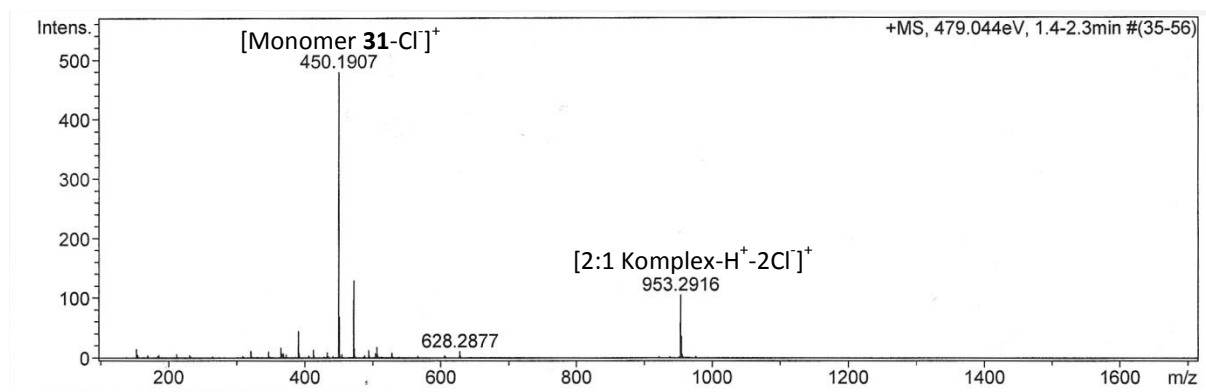


Abb. 4.66 Das ESI-MS Spektrum von Verbindung **33**.

DOSY-NMR Spektroskopie

Um erste Informationen über die Größe des Monomers **31**, des Dimers **62•62** und des Polymers **33** in polarer Lösung zu erhalten wurden diffusionsgerichteten NMR spektroskopische Messungen in DMSO durchgeführt. Das Dimer **62•62** konnte aufgrund seiner begrenzten Löslichkeit nicht bei noch höheren Konzentrationen gemessen werden.

Die Ergebnisse dieser Messungen lieferten einen weiteren Hinweis darauf, dass eine Eisenkomplexierung in Verbindung **33** stattgefunden und sich in polarer Lösung eine Molekülverbund ausgebildet hat. Angefangen beim Monomer **31** ($c = 20 \text{ mM}$, $D = 1.91 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) über das Dimer **62•62** ($c = 5 \text{ mM}$, $D = 1.26 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) bis hin zum Polymer **33** ($c = 20 \text{ mM}$, $D = 9.55 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$) wurden Schritt für Schritt kleinere Diffusionskonstanten gemessen. Dies bedeutet, dass sich die Größe des Molekülverbundes in der eben genannten Reihenfolge erhöht. Mit Hilfe der Stokes-Einstein Gleichung wurde wiederum als erste Näherung die Molekülgröße berechnet.^[125] Hierbei wurde eine globuläre Teilchenform angenommen. Zum leichteren Vergleich der Verbindungen wurde ebenfalls ein Wert für das Polymer **33** ermittelt, obwohl dessen Form und Struktur noch nicht aufgeklärt

wurden. Folglich ergab sich auch hier eine schrittweise Vergrößerung der berechneten Struktur.

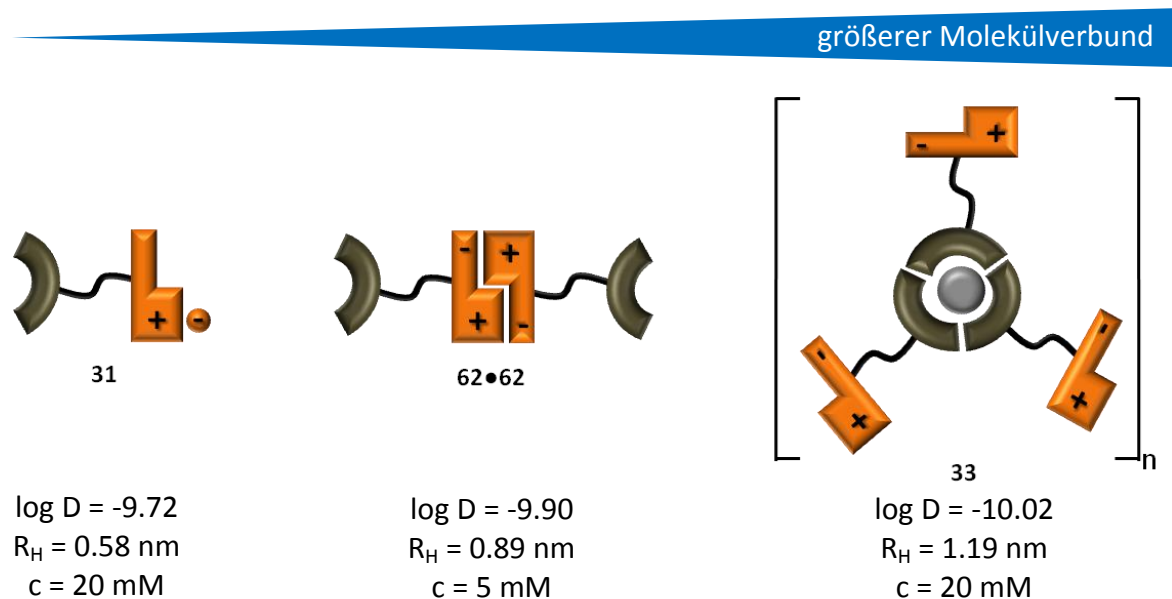


Abb. 4.67 Die schrittweise Verringerung der Diffusionskoeffizienten mit den daraus resultierenden hydrodynamischen Radien für eine angenommene globuläre Teilchenform.

Der ermittelte hydrodynamische Radius von $r_H = 0.58$ nm für das Monomer **31** vergrößerte sich für die zwitterionische Form **62•62** auf $r_H = 0.89$ nm, sowie nach der Metallzugabe für das Polymer **33** auf $r_H = 1.19$ nm. Die Vergrößerung des hydrodynamischen Radius nach der Metallzugabe zeigt, dass eine erfolgreiche Komplexierung stattgefunden hat.

Kapillarviskosimetrie

Sollte sich ein stabiler Molekülverbund aus Polymer **33** in polarer Lösung ausbilden, müsste sich dieser mittels Kapillarviskosimetrie nachweisen lassen. Hierzu wurde eine erste Messung durchgeführt.

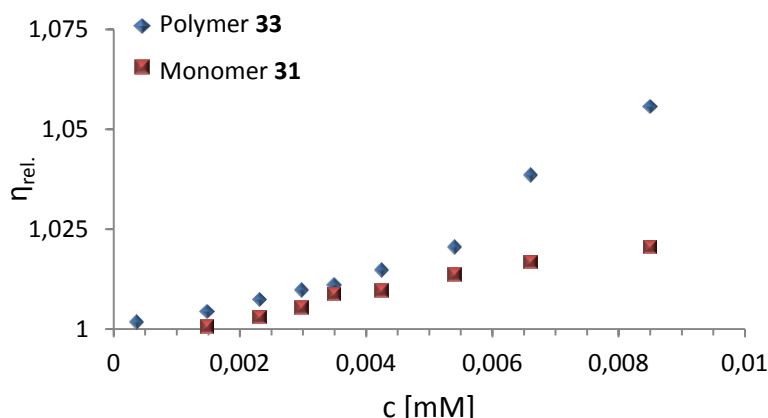


Abb. 4.68 Die relativen Viskositäten von Monomer **31** und Polymer **33** in Abhängigkeit von der Konzentration.

Zu diesem Zweck wurden von Monomer **31** und Polymer **33** jeweils eine Verdünnungsreihe in DMSO bei 30°C ermittelt und miteinander verglichen. Für das Polymer **33** ergaben die gemessenen Werte mit zunehmender Konzentration einen Anstieg der relativen Viskosität bis hin zu $\eta_{rel.} = 1.06$ bei $c = 8.5$ mM. Im Vergleich dazu erreichte das Monomer **31** bei gleicher Konzentration mit $\eta_{rel.} = 1.02$ ($c = 8.5$ mM) einen geringeren Wert. Dies zeigt, dass das Polymer **33** durch die Ausbildung von Molekülverbunden das makroskopische Fließverhalten der Lösung stärker beeinflusst als es durch das Monomer **31** geschieht. Da bei den Viskositätsmessungen von Polymer **33** die gleichen Messbedingungen (Temperatur, Kapillare und Lösemittel Charge etc.) gewählt wurden wie bei den Messungen des linearen Terpyridinpolymers **26** wurden beide Ergebnisse miteinander näherungsweise beurteilt. Im Vergleich zum linearen Terpyridinpolymer **26** ($\eta_{rel.} = 1.22$, $c = 8.5$ mM) hat das Polymer **33** ($\eta_{rel.} = 1.06$, $c = 8.5$ mM) einen deutlich geringeren Einfluss auf das Fließverhalten der Polymerlösung. Ursprünglich wurde mit der umgekehrten Situation gerechnet, da Verbindung **33** eine Art Polymernetzwerk ausbilden sollte. Dies hätte sich in Vergleich zu Polymer **26** in einer höheren relativen Viskosität widerspiegeln müssen. Hier gilt es in zukünftigen Arbeiten noch weitere Aufklärungsarbeit zu leisten. Denkbar wäre beispielsweise, dass die Ausbildung eines polymeren Netzwerkes für Verbindung **33** erst bei höheren Konzentrationen stattfindet und die durchgeführten Messungen noch unter dieser möglichen kritischen Konzentration liegen.

Reversibilität der Generierung des Polymers 33

Um sich der Frage zur Reversibilität der Polymergenerierung von Verbindung **33** zu nähern, wurde hierzu ein erstes Experiment durchgeführt. Es wurde eine optische Bewertung der reversiblen Beeinflussung der Metallkoordination durch die Temperatur von Polymer **33** bezogen auf die Farbänderung der Lösung durchgeführt. So wurde eine DMSO Lösung des Polymers **33** ($c = 20 \text{ mM}$) auf 100°C erhitzt, dabei verschwand die für die Eisenkomplexierung charakteristische himbeerrote Farbe völlig. Dies lässt darauf schließen, dass es zu einer Dekomplexierung der Metallkoordination gekommen ist. Während des Abkühlens der Lösung kam die Färbung langsam zurück und nach Erreichen von Raumtemperatur war die himbeerrote Farbe der Lösung wieder intensiv vorhanden. Dies weist stark darauf hin, dass es zu einer erneuten Eisenkomplexierung und damit zu einer Regenerierung des Polymers **33** kam. Die bei diesem Experiment gemachten Schlussfolgerungen basieren nur auf einer optischen Bewertung der Polymerlösung. Um diese Aussagen zu untermauern, könnte in Zukunft beispielsweise ein Hochtemperatur $^1\text{H-NMR}$ aufgenommen werden. Dennoch lässt dieser Versuch darauf schließen, dass sich die Metallkoordination reversibel durch die Temperatur beeinflussen lässt.

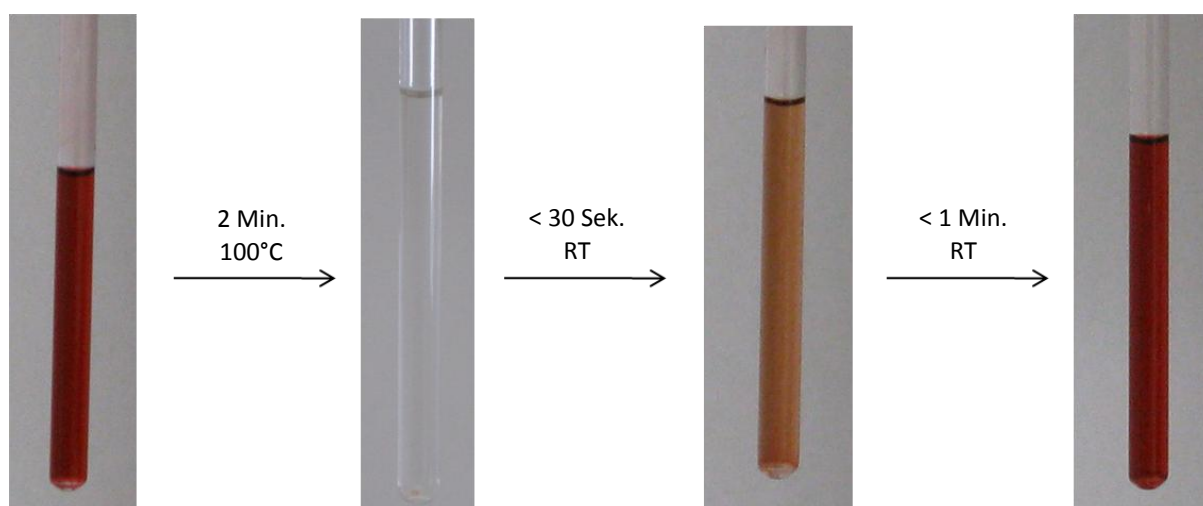


Abb. 4.69 Die Farbänderung in Abhängigkeit von der Temperatur einer Lösung des Polymers **33**.

Insgesamt konnte ein gangbarer Syntheseweg zur Darstellung des Monomers **31** entwickelt werden. Erste Analysen von Monomer **31** zeigten, dass sich bei einem pH-Wert von 5-7 und nach Zugabe von Eisen(II)chlorid ein stabiler Molekülverbund **33** in DMSO

ausbildete, welcher sich reversibel durch die Temperatur beeinflussen lässt. Dessen ungeachtet gibt es für zukünftige Arbeiten noch offenen Fragen, die beantwortet werden sollten. So könnte zunächst die genaue Stöchiometrie der Metallkoordination durch eine UV-Vis- oder Viskositätstitration geklärt werden. Weitere Hinweise zum Aggregationsverhalten sollten durch (Kryo)TEM- und AFM-Aufnahmen, sowie durch weitere Messungen mittels Kapillarviskosimetrie gewonnen werden. Die hierbei gewonnen Daten könnten auf eine interessante Struktur (z.B. Gemisch aus linearen und verzweigten Polymerketten) der Verbindung **33** hindeuten.

In den folgenden Kapiteln werden nun Ideen und die dazugehörigen ersten Synthesewege für weitere neue supramolekulare Nanoarchitekturen diskutiert.

4.3 BAUSTEINE FÜR NEUE SUPRAMOLEKULARE NANOARCHITEKTUREN

In diesem Abschnitt werden erste Ergebnisse von verschiedenen Ideen auf Basis des Guanidiniocarbonylpyrrol-Carboxylat-Zwitterions **1** für weitere denkbare supramolekulare Polymere diskutiert. Diese neuen Systeme sollen wiederum in polaren Medien stabil sein. Ziel war es neue Konzepte zu entwickeln und dazu erste Bausteine zu synthetisieren. In zukünftigen Arbeiten können dann vielversprechende Synthesewege oder Ideen weiterverfolgt werden. Im Folgenden werden drei verschiedenen Herausforderungen beschrieben.

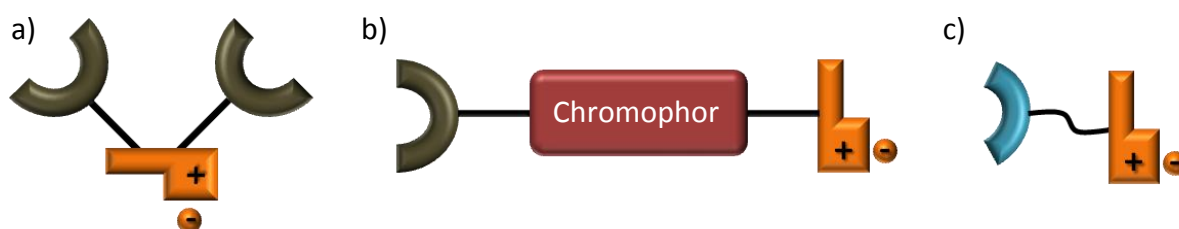


Abb. 4.70 Schematische Darstellung der möglichen Zielmonomere: Y-förmiges trifunktionales Monomer (a), ein Chromophor funktionalisiertes Monomer (b) und ein bifunktionales Monomer mit neuen Catechol- und Hydroxychinolinliganden (c).

Als erstes Konzept soll ein neuer Y-förmiger trifunktionaler Typ von Monomer entwickelt werden (Abb. 4.70 a). Ausgehend von diesem neuen Monomertyp könnten sich schaltbare Netzstrukturen ausbilden (z.B. Wabenstruktur). In einen anderen Ansatz soll nun versucht

werden das bereits diskutierte lineare Metallo-supramolekulare Polymer **26** mit Chromophoren zu funktionalisieren (Abb. 4.70 b). Solch ein System könnte für Solarzellen als Lichtsammelsystem interessant sein. Das letzte Projekt ist eine Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Albrecht*. Hier sollen neue bifunktionale Monomere entwickelt werden. Ausgehend von dem in der Arbeitsgruppe Schmuck entwickelte Zwitterion **1** soll dieses mit verschiedenen, in der Arbeitsgruppe *Albrecht* entwickelten, dimeren Catechol- und Hydroxychinolinliganden verknüpft werden (Abb. 4.70 c). Nach anschließender Metallzugabe könnten so Polymere mit hochinteressanten photophysikalischen Eigenschaften (z.B. Emitter im nahen Infrarotbereich) erhalten werden.^[92,93,122,123]

4.3.1 Bausteine für Y-förmige Monomere

Ziel war es erste Bausteine für einen neuen Y-förmigen trifunktionalen Typ von Monomer zu entwickeln. Grundsätzlich sind zwei verschiedene Möglichkeiten einer Y-förmigen Verbindung denkbar.

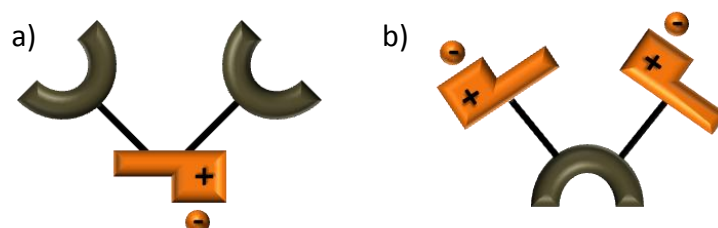


Abb. 4.71 Schematische Darstellung der beiden Möglichkeiten eines neuen trifunktionalen Typs von Monomer.

Die erste denkbare Möglichkeit (a) würde zwei Metall-Koordinationsstellen und eine zwitterionische Bindungsstelle enthalten. Die zweite Möglichkeit (b) würde eine Metall-Koordinationsstelle und zwei zwitterionische Bindungsstellen aufweisen (Abb. 4.71). Als ersten Ansatz wurde Typ a favorisiert, da die Löslichkeit in polaren Medien durch die Metallkoordination in diesen Systemen gesteigert werden sollte.

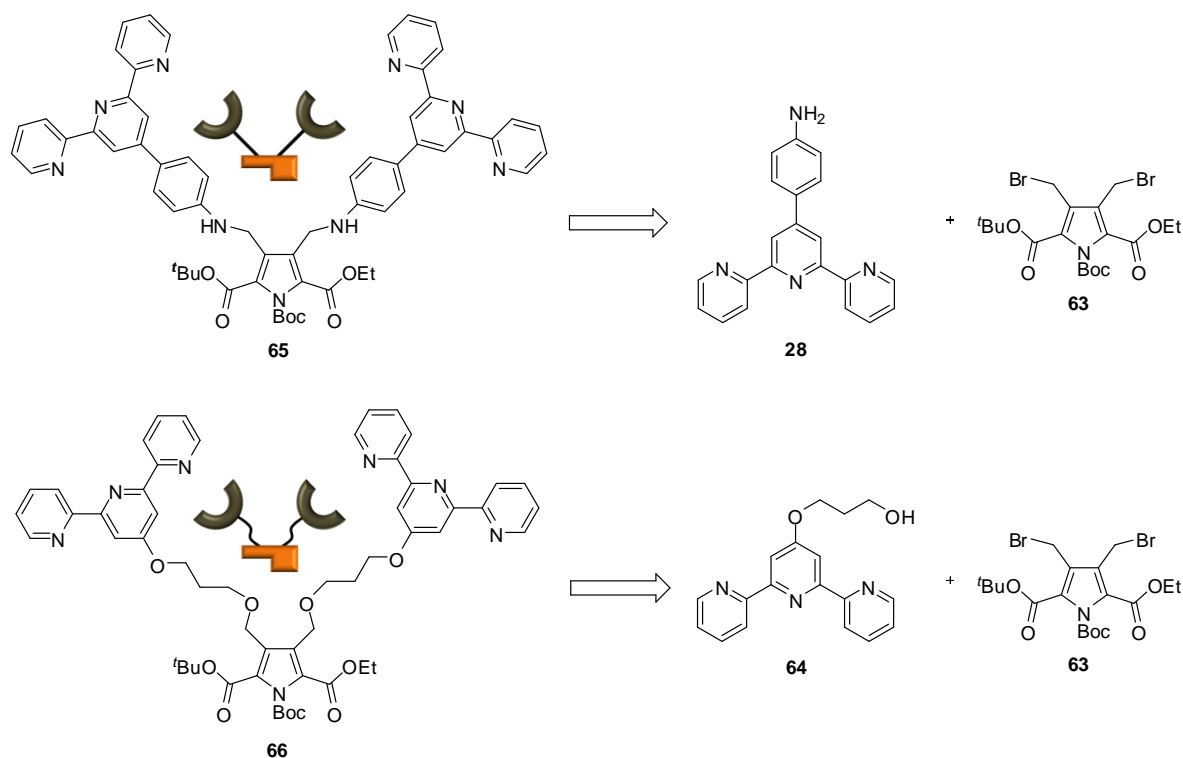


Abb. 4.72 Retrosynthese der beiden Y-förmigen Bausteine **65** und **66**.

Für erste Testreaktionen sollte sich ein in der Arbeitsgruppe *Schmuck* entwickelter Bisbromobaustein **63** eignen. Aus dieser Vorstufe sollte sich in zukünftigen Arbeiten leicht ein Guanidiniocarbonylpyrrol-Carboxylat-Zwitterion darstellen lassen. Als mögliche Liganden wurden zwei verschiedene Terpyridinsysteme **28** und **64** gewählt, die sich in ihrer Flexibilität unterscheiden. Beide Y-förmigen Bausteine **65** und **66** sollten durch eine nucleophile Substitutionsreaktion der Bisbromoverbindung **63** mit den Terpyridinen **28** und **64** erhalten werden.

Darstellung der starren Y-förmigen Verbindung **65**

Beim Darstellungsversuch von Verbindung **65** wurde in einer nucleophilen Substitutionsreaktion dessen Boc-entschütztes Derivat **67** erhalten. Hierzu waren harsche Reaktionsbedingungen nötig, da das Nucleophil **28** ein, verglichen mit primären Aminen, relativ wenig reaktives aromatisches Amin war. So erfolgte die Umsetzung bei 140 °C und wurde nach fünf Stunden abgebrochen, da laut DC-Kontrolle keine weitere Umsetzung mehr stattfand. Schließlich wurde der Baustein **67** nach der Aufarbeitung als farbloser Feststoff

mit einer Ausbeute von 10 % erhalten. Das aufgenommene ^1H -NMR Spektrum zeigte, dass die Boc-Schutzgruppe des Pyrrol-Stickstoffatoms während der Reaktion abgespalten worden war. Dies wurde zwar nicht erwartet, stellte aber kein Problem dar, da diese in weiteren Umsetzungen sowieso abgespalten werden muss.

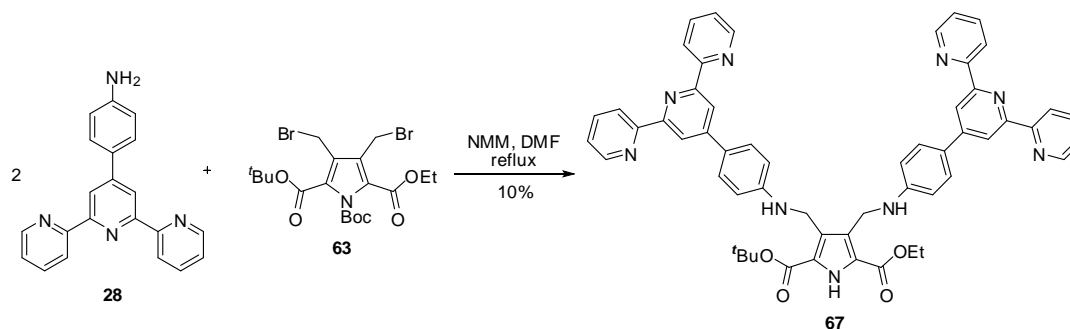


Abb. 4.73 Die Darstellung des Terpyridinsystems **67**.

Die geringe Ausbeute lässt sich mit der schwierigen Aufarbeitung erklären. Zunächst scheiterte eine direkte Ausfällung des Produktes aus der DMF-Lösung durch Wasserzugabe. Anschließende Extraktionsversuche mit Diethylether und Dichlormethan scheiterten ebenfalls, so dass Chloroform als Lösemittel für die Extraktion verwendet werden musste. Dadurch wurden aber neben dem Produkt **67** zusätzlich auch alle organischen Verunreinigungen gelöst. Ein an dieser Stelle aufgenommenes ^1H -NMR Spektrum ergab nach Auswertung, dass ca. 40-60 % Rohausbeute vorlagen. Weitere Versuche der Reinigung mittels Säulenchromatographie auf basischem Aluminiumoxid und RP-18 Phase scheiterten. Letztendlich gelang die Reinigung durch Umkristallisation in Methanol, allerdings waren hierzu sehr hohe Mengen an Lösemittel nötig, wodurch die hohen Ausbeuteverluste erklärbar sind. Für zukünftige Wiederholungen der Umsetzung ist es sinnvoll weitere Lösemittel zur Umkristallisation (z.B. Ethanol oder Essigsäureethylester) zu testen um dadurch höhere Ausbeuten zu erzielen.

Als nächstes wurde das Komplexierungsverhalten des Bausteins **67** getestet. Hierzu wurde zu einem NMR-Röhrchen mit einer $\text{DMSO}-d_6$ Lösung von Verbindung **67** ($c = 7.0 \text{ mM}$) 1.1 Äquivalente einer Eisen(II)chlorid Lösung ($c = 41.7 \text{ mM}$, $\text{DMSO}-d_6$) gegeben. Der sofortige

Farbumschlag von farblos zu blau-violett war wiederum eine Hinweis darauf, dass die Komplexierung erfolgreich verlaufen war.

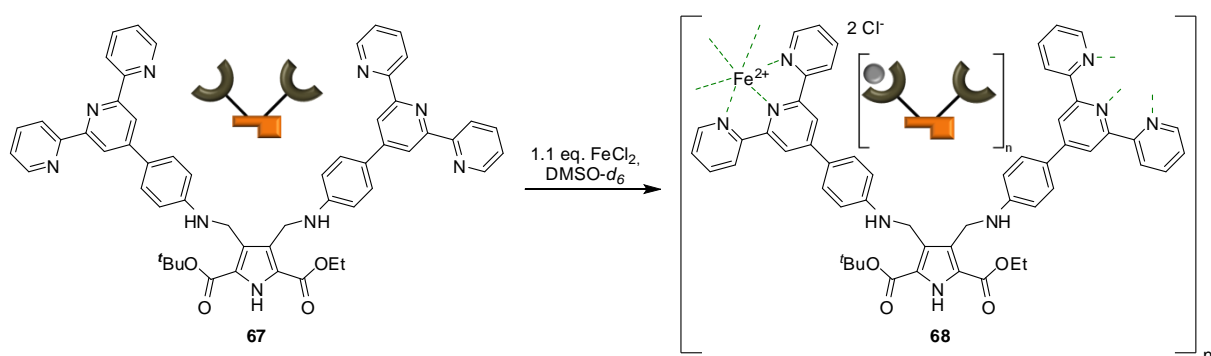


Abb. 4.74 Die in situ Darstellung des komplexierten Bausteins **68**.

Dies wird durch Vergleich der beiden $^1\text{H-NMR}$ Spektren von Baustein **67** vor und nach der Metallzugabe bestätigt (Abb. 4.75).

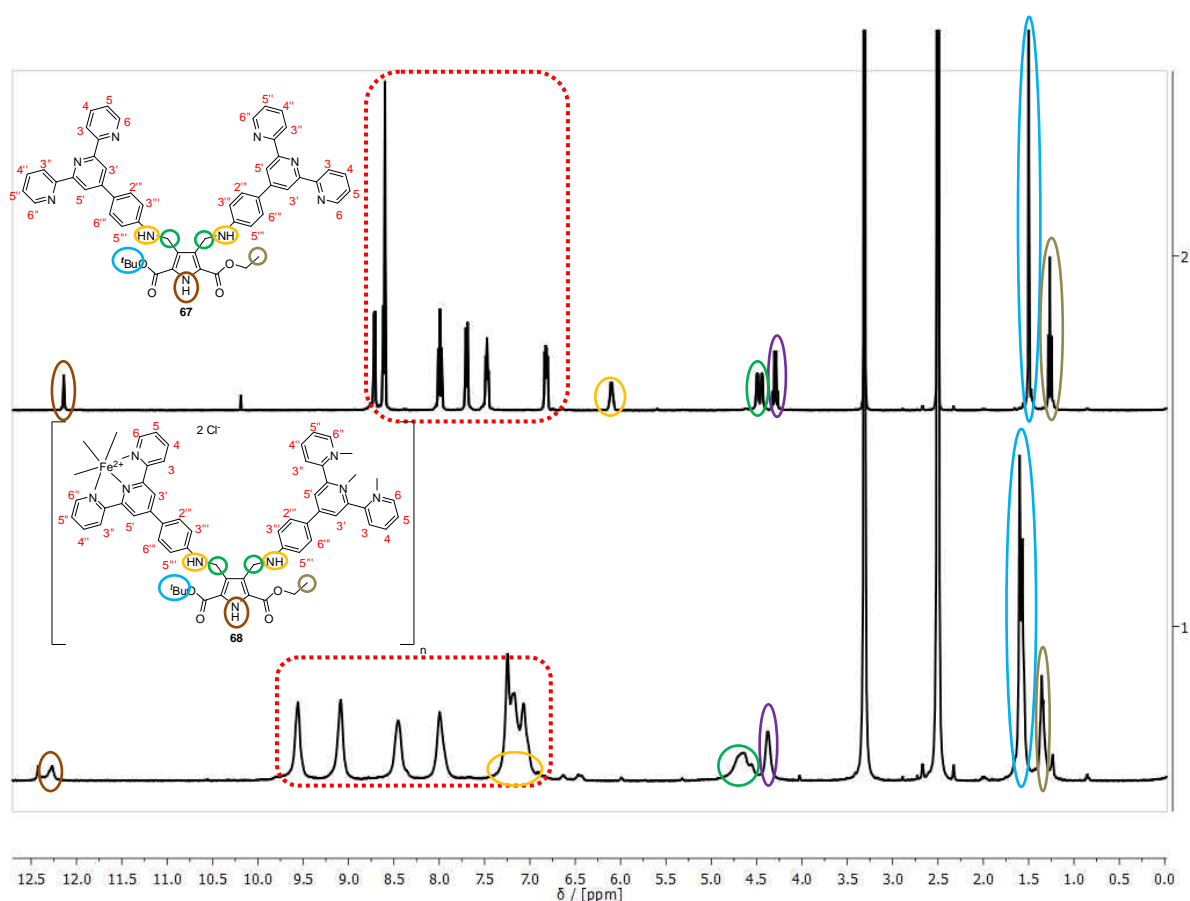


Abb. 4.75 Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ Spektren von Verbindung **67** mit der eisenkomplexierten Verbindung **68**.

Alle zum Terpyridinsystem gehörenden Protonen erfahren durch die Eisenkomplexierung eine signifikante Verschiebung. Besonders auffällig ist, dass insgesamt alle Protonen eine deutliche Peakverbreiterung aufweisen, was auf die Gegenwart von größeren (Makro)Molekülen hindeuten könnte.

Prinzipiell sollte es aufgrund der strukturellen Starrheit des Systems **67** zwei Möglichkeiten geben welche Struktur sich nach der Eisenzugabe durch die entstehende Koordinationsverbindung **68** ausbilden könnte. Entweder sollte es zu einer linearen Strangbildung oder zu einer Ringbildung kommen.

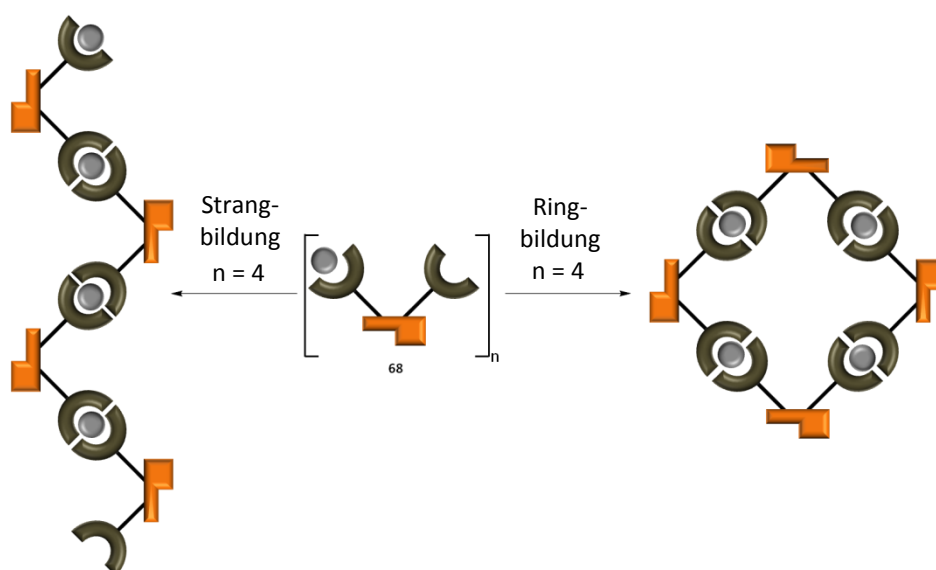


Abb. 4.76 Schematische Darstellung beider Möglichkeiten zur Strukturausbildung von Verbindung **68**.

Um eine erste Information über die ausgebildete molekulare Struktur von Verbindung **68** zu erhalten, wurden AFM Aufnahmen gemacht. Hierzu wurde Verbindung **68** aus einer DMSO Lösung ($c = 0.1 \text{ mM}$) durch Rotationsbeschichtung (4000 U/min) auf einen Siliziumträger aufgebracht. Die Aufnahmen wurden durch Herrn Dr. Vladimir Stepanenko (Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg) im intermittierenden Modus angefertigt. Die Bilder zeigen sphärische Partikel mit einem mittleren Durchmesser von $14.8 \pm 3.1 \text{ nm}$ was darauf hindeutet, dass die Koordinationsverbindung **68** Ringe ausbildet.

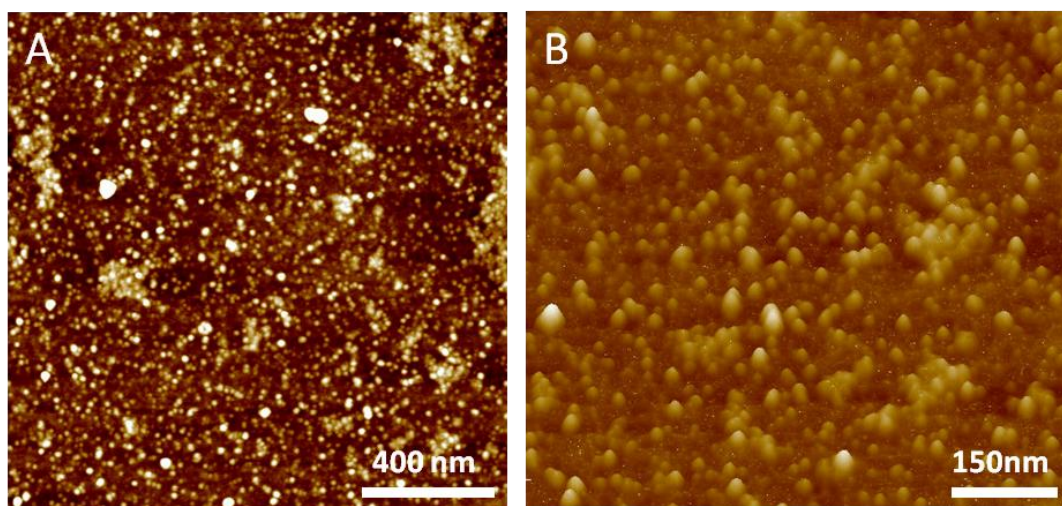


Abb. 4.77 AFM Aufnahmen von Koordinationsverbindung **26** auf Silizium. Die Bilder wurden aus einer Konzentration von 0.1 mM aufgenommen und zeigen oligomere Ringsysteme (Bild A: 2D; Bild B: 3D).

In zukünftigen Arbeiten sollte der begonnene Syntheseweg weiterverfolgt werden. Die nächsten Schritte wären zunächst die Spaltung des Ethylesters und anschließender Kupplungsreaktion mit Boc-Guanidin zum geschützten Monomer **69**. Die darauffolgende Entschützung mit Trifluoressigsäure und Salzsäure sollte zum gewünschten Zielmonomer **39** führen.

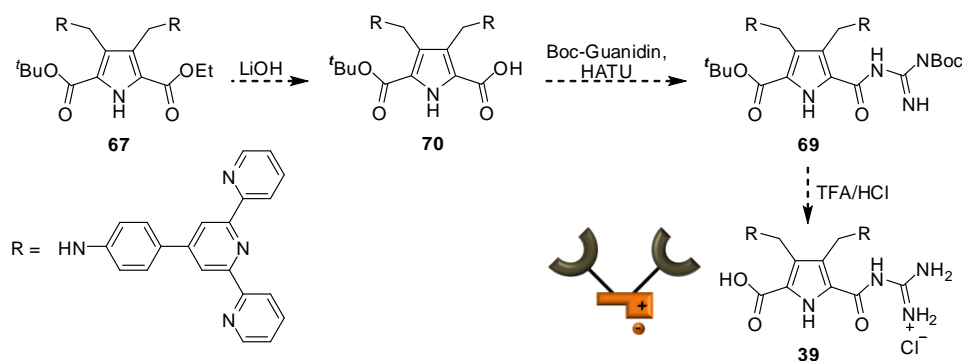


Abb. 4.78 Darstellungsvorschlag für Zielmonomer **39**.

Das Zielmonomer **39** könnte im zwitterionischen Zustand und nach Metallzugabe eine feinmaschige Netzstruktur ausbilden.

Darstellung der flexiblen Y-förmigen Verbindung 66

Die Darstellung des alkoholfunktionalisierten Terpyridins **64** gelang durch eine nucleophile aromatische Substitutionsreaktion. Das Chloroterpyridin **71** wurde hierzu mit

Propandiol **72** in Gegenwart von Base unter Rückfluss zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung war laut DC-Kontrolle nach 20 Stunden abgeschlossen und wurde beendet. Durch anschließende Aufarbeitung wurde das Produkt **64** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 80 % erhalten, was in etwa der Literatursausbeute von 85 % entspricht.^[166]

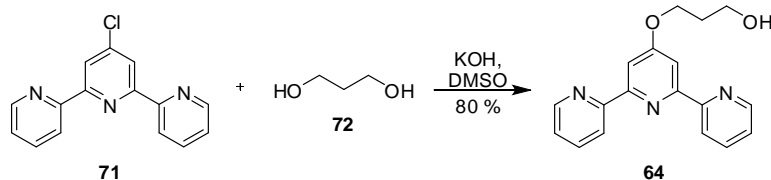


Abb. 4.79 Die Darstellung des Terpyridinsystems **64**.

Die nachfolgende Umsetzung zum ersten Zielbaustein **66** gelang durch eine nucleophile Substitutionsreaktion zwischen dem Alkohol **64** und dem Bisbromobaustein **63**. Nach Aufarbeitung wurde der Baustein **66** als farbloser Feststoff mit 75 % Ausbeute erhalten.

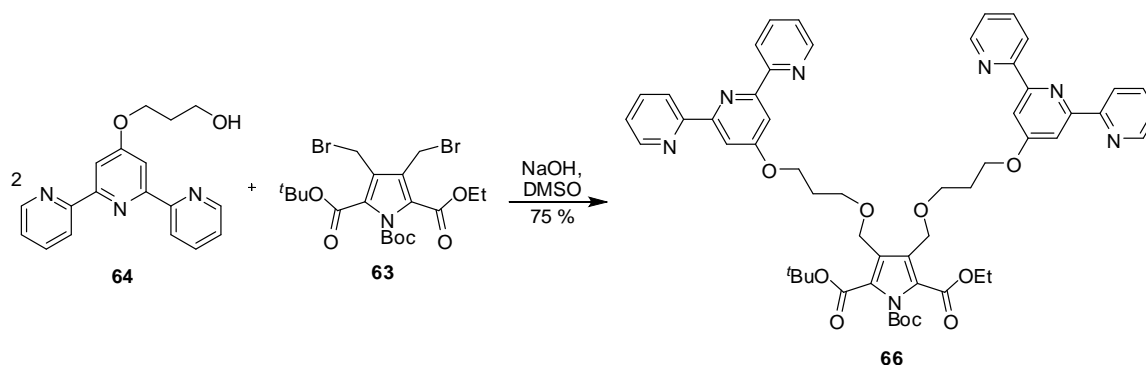


Abb. 4.80 Die Darstellung des Terpyridinsystems **66**.

Die Zugänglichkeit des Bausteins **66** könnte zukünftigen Arbeiten von Nutzen sein. Bevor weitere Synthesen durchgeführt werden, sollte aber zunächst an dieser Stelle das Komplexierungsverhalten der Verbindung **66** getestet werden. Es könnte aufgrund der Flexibilität des Propanlinkers zu einer nicht erwünschten intramolekularen Komplexierung kommen. Durchgeführte AFM-Aufnahmen oder DOSY Messungen sollten die gewünschte Information liefern. Sollte es zu einer intermolekularen Komplexierung kommen könnten weitere Synthesen durchgeführt werden, ansonsten wäre es sinnvoll den eingeschlagenen Weg hier zu beenden.

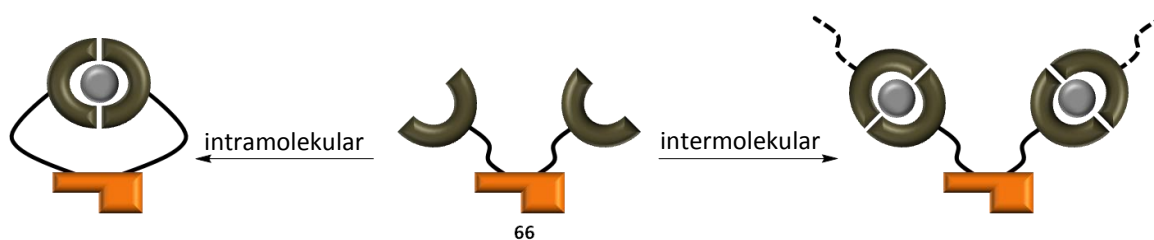


Abb. 4.81 Schematische Darstellung zweier Möglichkeiten zur Strukturausbildung von Verbindung **66**.

Denkbare weitere Umsetzungen wären zunächst die Verseifung des Ethylesters und anschließender Kupplungsreaktion mit Boc-Guanidin zum geschützten Monomer **73**. Eine darauffolgende Entschützung mit Trifluoressigsäure und Salzsäure sollten zum gewünschten Zielmonomer **40** führen.

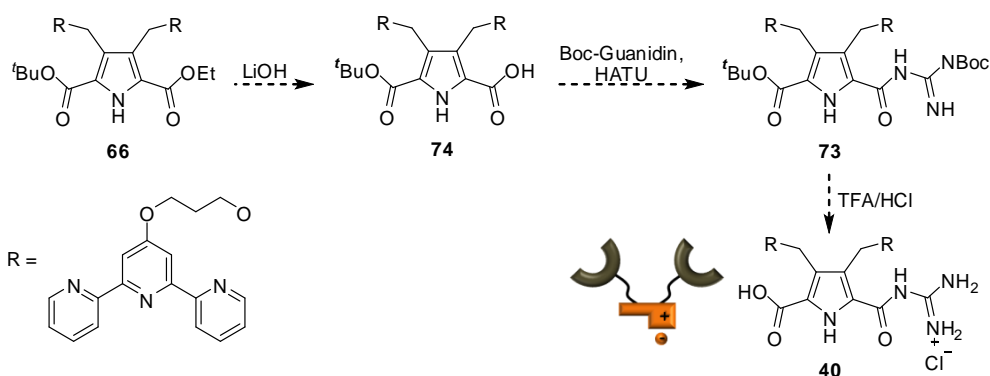


Abb. 4.82 Darstellungsvorschlag für Zielmonomer **40**.

Die Verbindung **40** könnte aufgrund ihrer strukturellen Flexibilität im zwitterionischen Zustand und nach Metallzugabe interessante Architekturen ausbilden.

4.3.2 Bausteine für heteroditopische Monomere mit Oligophenyl- und Perylen-Chromophoren

Die Idee dieser Herausforderung war es Chromophore in die molekulare Struktur eines Metallo-supramolekularen Polymers einzubauen. Ziel war es hierzu Bausteine zu synthetisieren. Dabei konnte auf die gewonnen Erkenntnisse aus der Darstellung und Analyse des linearen Metallo-supramolekularen Polymers **26** aus Abschnitt 4.1 zurückgegriffen werden. Für erste Ansätze wurden ein Oligophenylen **41** und ein Perylen **42** Baustein ausgewählt. Beide Chromophore sind in der Literatur bekannt und Gegenstand der

aktuellen Forschung.^[36,28,167] Zwei mögliche Zielmonomere **43** und **44** die aus diesem Projekt entstehen könnten sind in Abbildung 4.83 gezeigt.

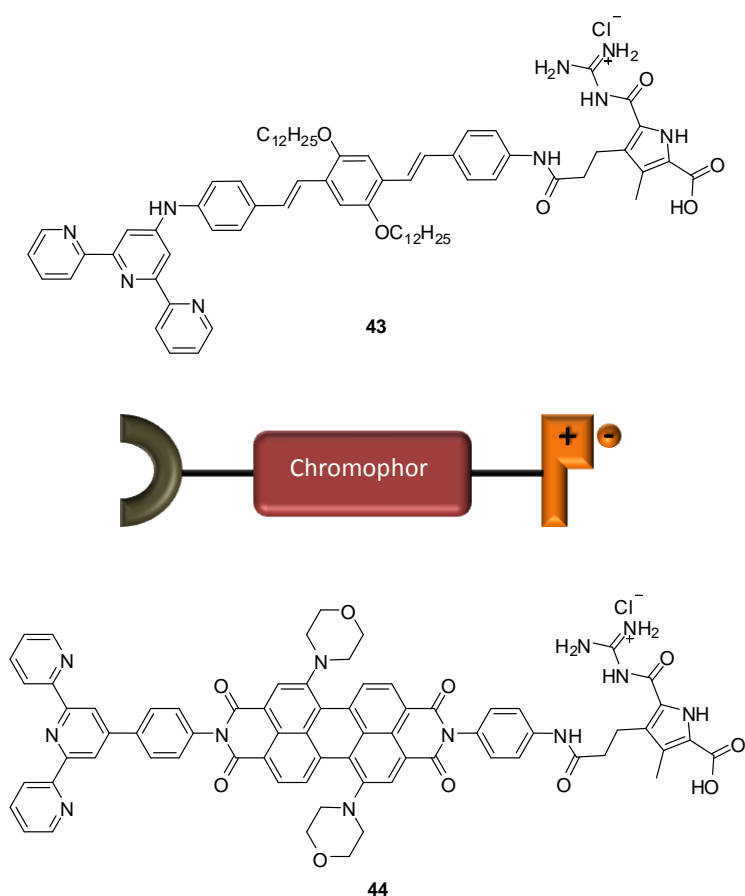
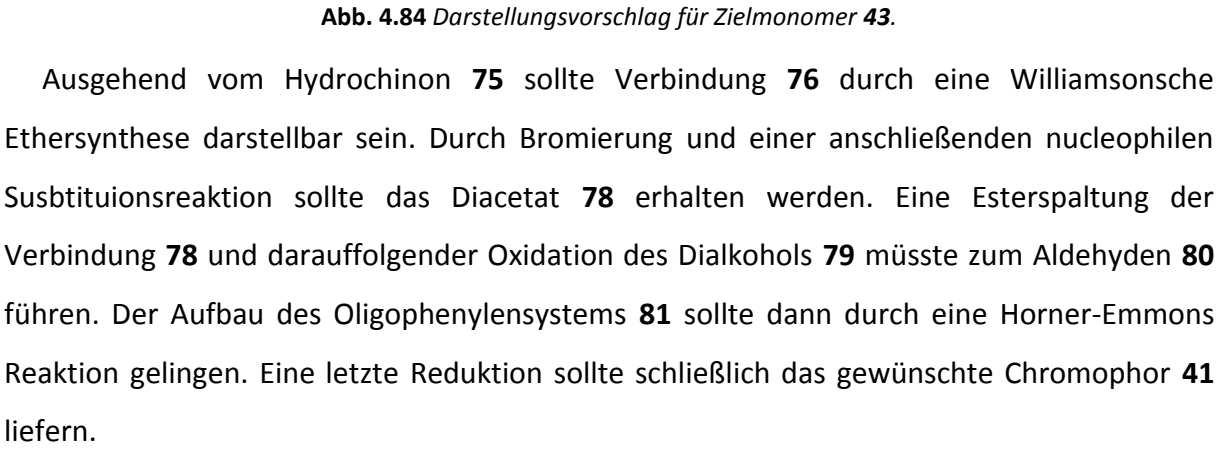


Abb. 4.83 Vorschlag für die denkbaren Zielmonomere **43** und **44**.

Im Folgenden werden die ersten Syntheseschritte zur Darstellung der beiden Zielmonomere **43** und **44** diskutiert.

Bausteine für Zielemonomer 43 basierend auf Oligophenylen 41

Das Zielmonomer **43** lässt sich retrosynthetisch in drei Bausteine zerlegen (Abb. 4.84): den Liganden **71**, das Oligophenylen **41** und die geschützte Vorstufe **36**. Das Chloroterpyridin **71** ist kommerziell erwerblich und die Synthese für Vorstufe **36** wurde in unserem Arbeitskreis entwickelt. Die Darstellung des Oligophenylenbausteins **41** ist in der Literatur beschrieben, wurde aber noch nicht unserer Gruppe reproduziert, weshalb die Synthese hiermit gestartet wurde.^[168-171]



Ausgehend vom Hydrochinon **75** sollte Verbindung **76** durch eine Williamsonsche Ethersynthese darstellbar sein. Durch Bromierung und einer anschließenden nucleophilen Substitutionsreaktion sollte das Diacetat **78** erhalten werden. Eine Esterspaltung der Verbindung **78** und darauffolgender Oxidation des Dialkohols **79** müsste zum Aldehyden **80** führen. Der Aufbau des Oligophenylsystems **81** sollte dann durch eine Horner-Emmons Reaktion gelingen. Eine letzte Reduktion sollte schließlich das gewünschte Chromophor **41** liefern.

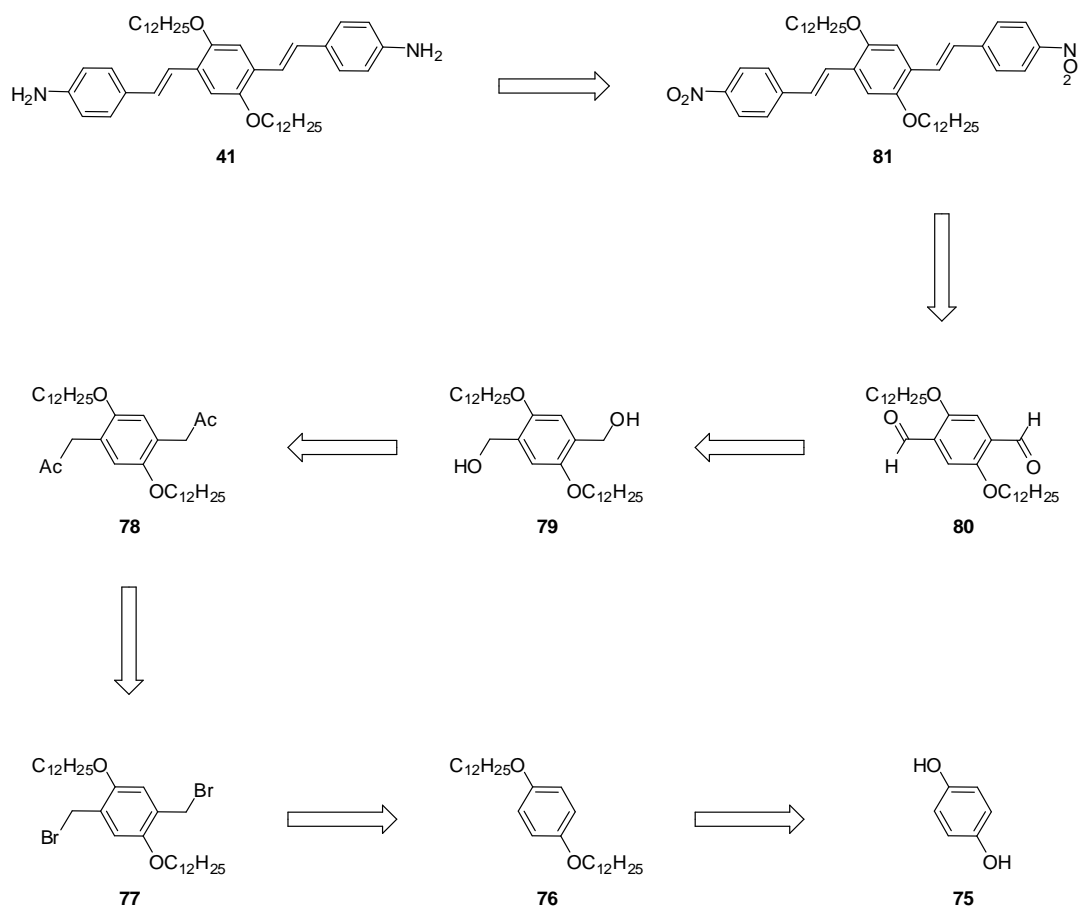


Abb. 4.85 Retrosynthese des Oligophenylenbausteins **41**.

Die Verbindung **76** wurde durch eine Willamsonsche Ethersynthese dargestellt.^[168] Das Hydrochinon **75** wurde unter Rückfluss und basischen Milieu mit Dodecylbromid umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde das Produkt **76** als farblos glänzender Feststoff mit 79 % Ausbeute gewonnen (Literaturausbeute: 94 %). Die Ausbeuteverluste lassen sich mit der bei der Aufarbeitung durchgeführten Extraktion erklären. Schon während des Extrahierens fiel das Produkt im Extraktionslösemittel aus und wurde abfiltriert. Das übriggebliebene Filtrat wurde nicht weiter aufgearbeitet.

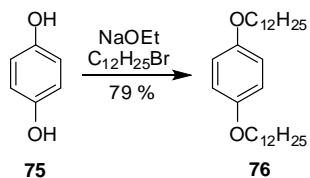


Abb. 4.86 Die Darstellung des Ethers **76**.

Der Ether **76** wurde zusammen mit Paraformaldehyd und Wasserstoffbromidlösung in Essigsäure umgesetzt.^[169] Nach der Aufarbeitung des Rohproduktes wurde die gewünschte Verbindung **77** als farbloser Feststoff mit 92 % Ausbeute erhalten was in etwa der Literatursausbeute von 86 % entspricht.

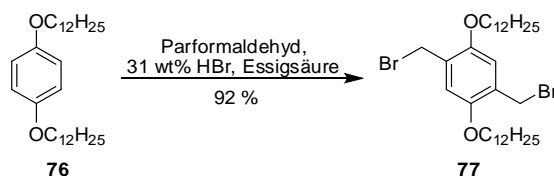


Abb. 4.87 Die Darstellung des Dibromids **77**.

Das Dibromid **77** wurde in einer nucleophilen Substitution unter Rückfluss mit Kaliumacetat zum Diacetat **78** umgesetzt.^[169] Nach der Aufarbeitung wurde das Produkt **78** als farbloser Feststoff mit 93 % Ausbeute erhalten (Literatursausbeute: quantitativ).

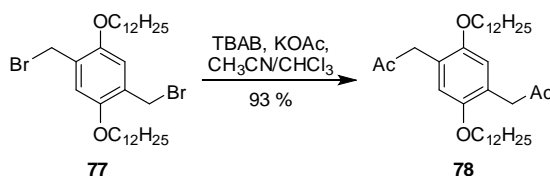
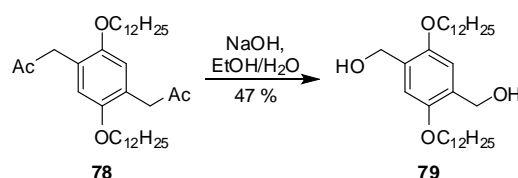
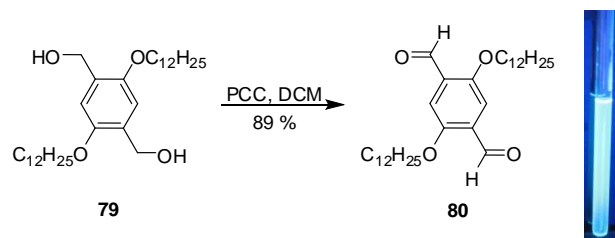


Abb. 4.88 Die Darstellung des Dibromids **78**.

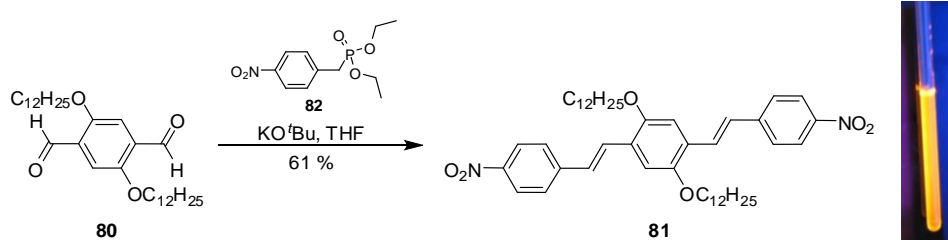
Die anschließende Verseifung der Verbindung **78** erfolgte mit Natriumhydroxid in einem Ethanol/Wasser Gemisch.^[168] Nach vier Stunden war laut DC-Kontrolle eine vollständige Esterspaltung erfolgt und die Lösung wurde aufgearbeitet. Die Extraktion war in ihrer Durchführung schwierig, da eine feine Suspension vorlag und es zu keiner zufriedenstellenden Phasentrennung kam. Auch die Zugabe von gesättigter Natriumchloridlösung führte zu keiner besseren Phasentrennung. Nach einer Ruhephase von einem Tag konnten zwei Phasen voneinander getrennt werden. Schließlich wurde das Produkt **79** als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 47 % gewonnen. Laut der Literatur war eine Ausbeute von 95 % zu erwarten. Die Ausbeuteverluste lassen sich mit der schlechten Trennung bei der Extraktion erklären.

Abb. 4.89 Die Darstellung des Dialkohols **79**.

Die Umsetzung des Alkohols **79** zum Aldehyd **80** erfolgte mit PCC in Dichlormethan.^[168] Mittels DC-Kontrolle konnte nach 90 Minuten Reaktionsdauer eine vollständige Umsetzung nachgewiesen werden. Nach säulenchromatographischer Reinigung auf Silicagel konnte das Produkt **80** als gelber Feststoff, welcher im UV-Licht blau fluoresziert (Abb. 4.90), mit einer Ausbeute von 89 % (Literaturausbeute: quantitativ) gewonnen werden.

Abb. 4.90 Die Darstellung des Aldehyds **79** und dessen blaue Fluoreszenz.

Das Oligophenylen-System **81** wurde schließlich durch eine Horner-Emmons-Reaktion zwischen den Aldehyden **80** und Phosphonat **82** aufgebaut.^[170] Die Reaktion wurde nach 20 Stunden beendet, da laut DC-Kontrolle keine weitere Umsetzung mehr stattgefunden hat. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte das Produkt **81** mit 61 % Ausbeute als rot-oranger Feststoff erhalten werden, der im UV-Licht gelb-orange fluoresziert. Die erzielte Ausbeute von 61 % liegt deutlich über der Literaturausbeute von 35 %. Dies ist damit zu erklären, dass in der Literatur keine Reaktionsbedingungen wie Temperatur oder Reaktionszeit angegeben waren und somit die Bedingungen in diesem Versuchsteil selber ermittelt wurden.

Abb. 4.91 Die Darstellung des Oligophenylen-Systems **81** und dessen gelb-orange Fluoreszenz.

Der letzte Syntheseschritt zur Darstellung von Verbindung **41** scheiterte bisher. Zunächst wurde versucht, wie in der Literatur beschrieben, die Nitro-Gruppe unter Schutzgasatmosphäre mittels Zinnchlorid bei 70°C zu reduzieren.^[171] Nach sieben Stunden Reaktionszeit und anschließender Aufarbeitung konnte das gewünschte Produkt **41** nicht erhalten werden. Im ¹H-NMR Spektrum der erhaltenen Verbindung waren zu viele Signale vorhanden, die auch nicht eindeutig zugeordnet werden konnten. Auch in der von der Verbindung gemessenen Masse konnten weder der gewünschte Molekülpeak noch identifizierbare Spaltprodukte gefunden werden. Vermutlich waren die Reaktionsbedingungen (Temperatur, Reaktionsdauer) zu harsch, wodurch es zu Zersetzungen und Nebenreaktionen kam. Aus diesem Grund wurde die Reduktion bei 60 °C Reaktionstemperatur mit Zinnchlorid wiederholt. Die Umsetzung wurde bereits nach sechs Stunden beendet, obwohl laut DC-Kontrolle noch Edukt vorhanden war. Es sollten so weitere unerwünschte Umsetzungen vermieden werden. Nach Aufarbeitung und Analytik konnte wiederum das gewünschte Produkt nicht erhalten werden. Es wurden nur Edukt, Zersetzungs- und Nebenprodukte isoliert.

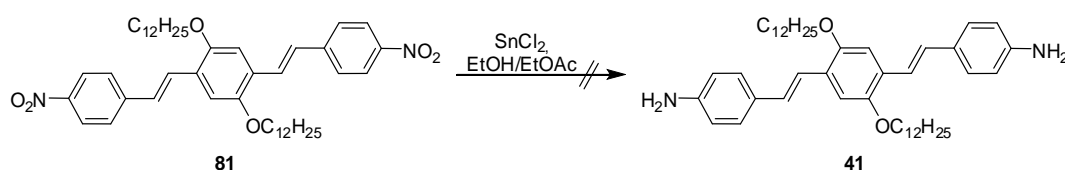
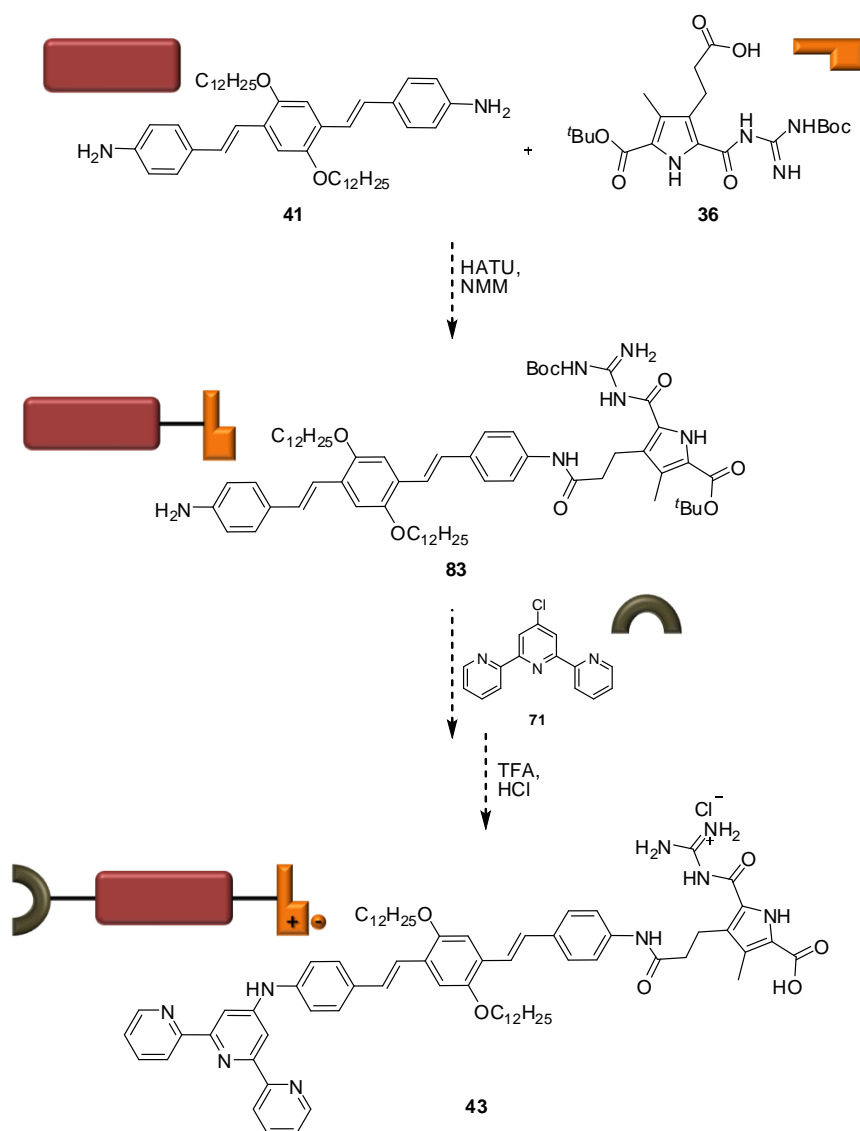


Abb. 4.92 Der Darstellungsversuch des Oligophenylens **41**.

In zukünftigen Arbeiten ist es durchaus sinnvoll die Reduktion nochmal mittels Zinnchlorid und unter schonenderen Bedingungen (beispielsweise bei Raumtemperatur) zu testen, da das bisherige Scheitern der Umsetzung vermutlich auf die zu harschen Reaktionsbedingungen zurückzuführen sind. Nach erfolgreicher Synthese des Oligophenylens **41** sollte sich dieses weiter in einer Kupplungsreaktion stöchiometrisch mit der zwitterionischen Vorstufe **36** zum Zwischenprodukt **83** umsetzen lassen. Eine anschließende nucleophile aromatische Substitution mit dem Chloroterpyridin **71** und eine darauffolgende Entschützung müsste zum gewünschten Zielemonomer **43** führen.

Abb. 4.93 Darstellungsvorschlag für Zielmonomer **43**.**Bausteine für Zielemonomer **44** basierend auf Perylen **42****

Das auf Perylen basierende Zielmonomer **44** lässt sich retrosynthetisch in drei Bausteine zerlegen (Abb. 4.94) den Liganden **28**, das Perylen **42** und die Phenylendiamin funktionalisierte Vorstufe **84**. Das Terpyridin **28** ist bekannt und wurde bereits mehrfach in dieser Arbeit verwendet. Die Darstellung des Morpholin funktionalisierten Perylenbausteins **42** sollte in enger Anlehnung an bekannte Literaturvorschriften möglich sein und die Vorstufe **84** müsste durch eine Kupplungsreaktion der Verbindung **36** mit Phenylendiamin **85** darstellbar sein.

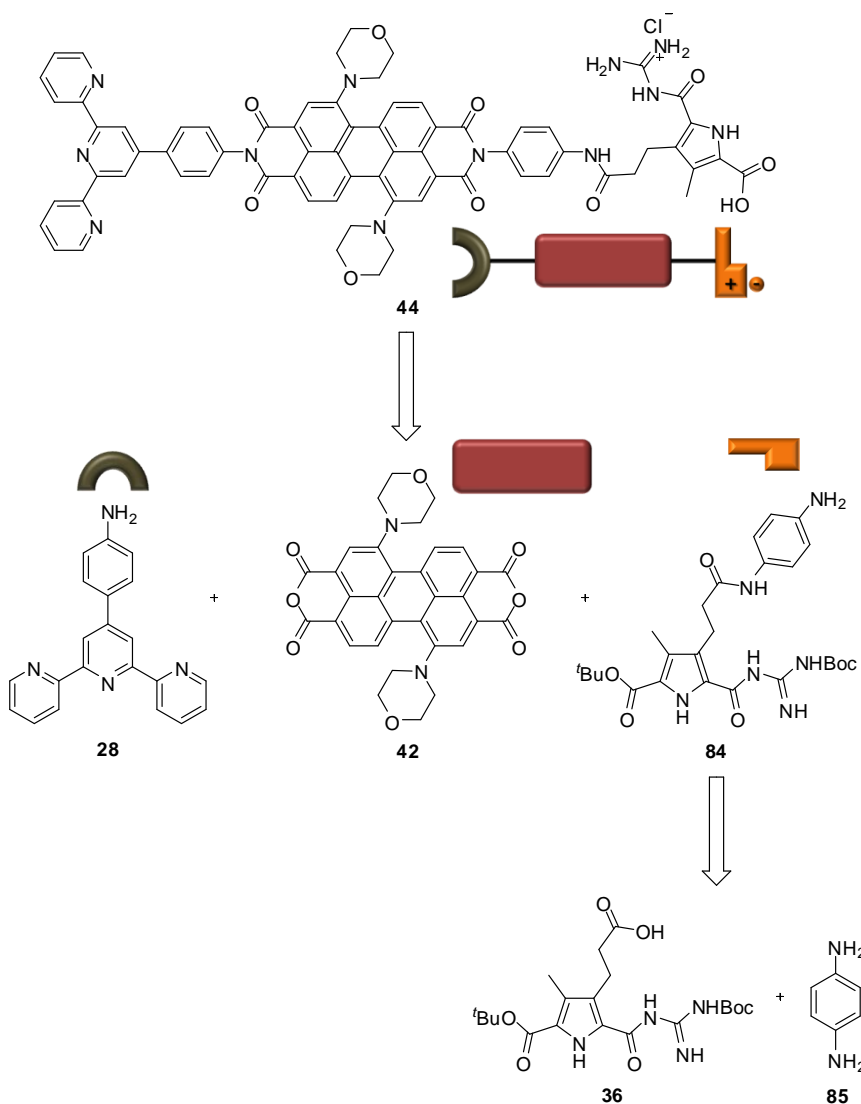
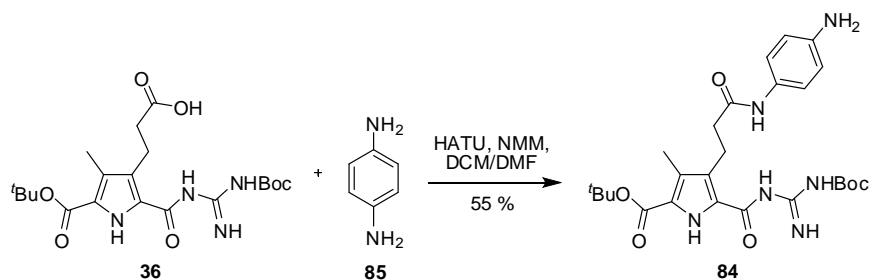


Abb. 4.94 Darstellungsvorschlag für Zielmonomer **44**.

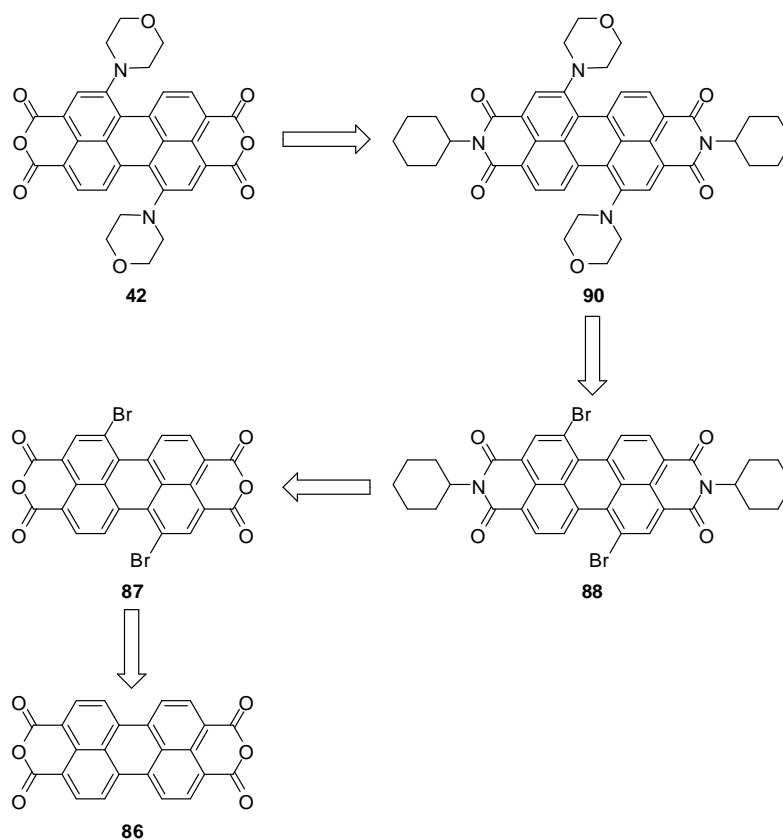
Die Darstellung der Vorstufe **84**

Die Vorstufe **36** wurde mit *p*-Phenylendiamin **85** mit Hilfe des Kupplungsreagenz HATU unter Argonatmosphäre umgesetzt. Nach 36 Stunden Reaktionsdauer wurde die Umsetzung beendet, da zu diesem Zeitpunkt laut DC-Kontrolle keine weitere Umsetzung der Edukte mehr stattfand. Die anschließende Aufarbeitung ergab das gewünschte Produkt **84** als hellgelben Feststoff mit einer Ausbeute von 55 %.

Abb. 4.95 Die Darstellung des Linkers **84**.

Der Darstellungsversuch des Perylens **42**

Ausgehend vom Perylen **86** sollte Verbindung **87** durch eine elektrophile aromatische Bromierung darstellbar sein. Der anschließende Schutz der Anhydrid-Funktionen müsste mit Cyclohexylamin gelingen. Die dabei entstandene Verbindung **88** sollte sich in einer nucleophilen aromatischen Substitutionsreaktion mit Morpholin **89** zum geschützten Perylen **90** umsetzen lassen. Eine darauffolgende Regenerierung der Anhydrid-Funktionen unter basischen Bedingungen sollte schließlich das gewünschte Chromophor **42** liefern.

Abb. 4.96 Retrosynthese des Perylens **42**.

Das Perylen **86**, ein roter Farbstoff der im UV-Licht fluoresziert, wurde in Schwefelsäure gelöst und mit Brom in Gegenwart katalytischer Mengen an Iod umgesetzt.^[172] Allerdings konnte nach der Aufarbeitung nur ein Produktgemisch aus **87a** und **87b** gewonnen werden, welches zu dieser Zeit nicht voneinander zu trennen war. Der erhaltene ziegelrote, im UV-Licht fluoreszierende Feststoff **87a** und **87b** wurde mit 98 % Ausbeute erhalten, was der Literatursausbeute von 95 % entspricht.

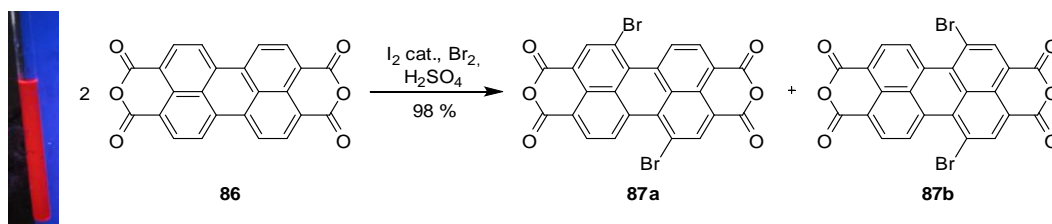


Abb. 4.95 Die Darstellung des Bromid aktivierten Perylens **87a** und **87b**.

Die anschließende Imidisierung der Verbindungen **87a** und **87b** erfolgte unter Argonatmosphäre bei 100°C mit Cyclohexylamin in Dimethylacetamid.^[172]

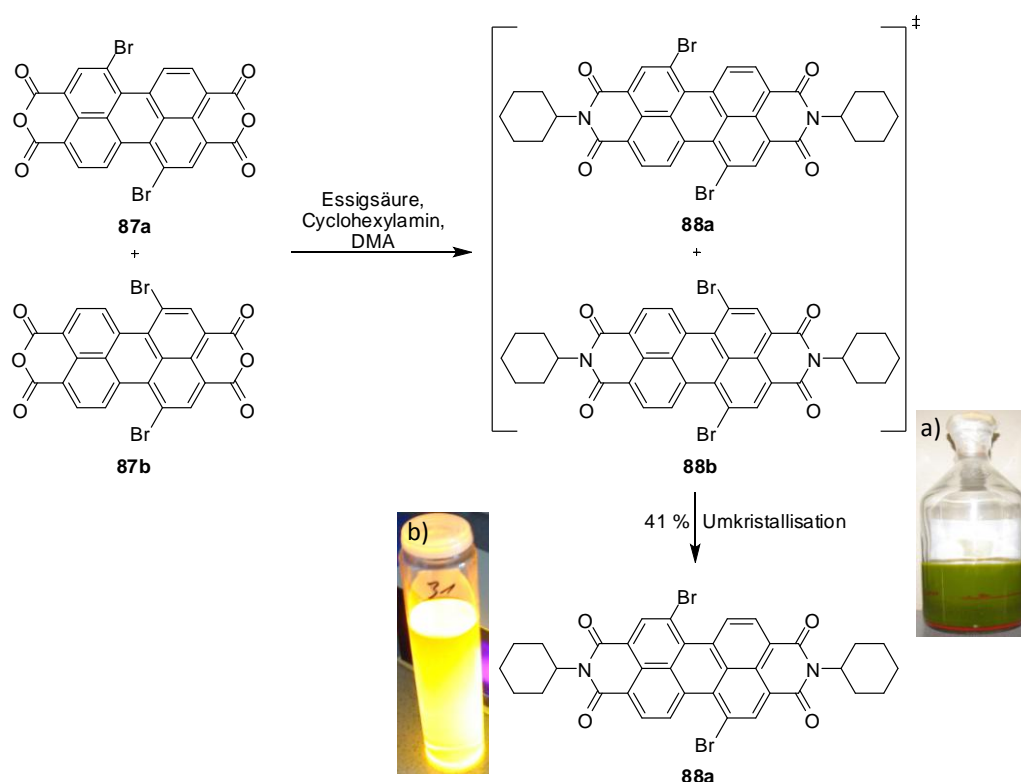


Abb. 4.96 Die Darstellung des Perylens **88a** und dessen Fluoreszenz (Bild b). Die Ausbildung des roten Feststoffes während der Umkristallisation (Bild a).

Das abgetrennte Rohprodukt wurde auf Silicagel säulenchromatographisch gereinigt. Hierdurch konnte ein Gemisch aus **88a** und **88b** als roter Feststoff isoliert werden. Durch Auswertung des dazugehörigen ^1H -NMR Spektrums konnte das Verhältnis der Verbindungen **88a:88b** auf 89:11 bestimmt werden. Um das gewünschte reine Produkt **88a** zu erhalten, wurde das Gemisch umkristallisiert, wobei der Feststoff in Dichlormethan gelöst wurde und anschließend mit Methanol überschichtet wurde. Es kristallisierte innerhalb von zwei Wochen langsam ein roter Feststoff an der Phasengrenze und am Boden des Gefäßes (vgl. Abb. 4.96 a) aus. Nach der Aufarbeitung konnte das Produkt **88a** als ziegelroter Feststoff, der im UV-Licht fluoresziert, mit 41 % Ausbeute gewonnen werden (Lit-Ausbeute: 62 %). Die Ausbeuteverluste lassen sich damit erklären, dass die Umkristallisation nur einmal durchgeführt wurde. So konnte nach der ersten Umkristallisation der größte Teil des Produktes **88a** isoliert werden, der restliche Anteil war noch als Gemisch von **88a** mit **88b** vorhanden. Auf eine erneute Umkristallisation wurde hier zunächst verzichtet, da die gewonnen Substanzmenge ausreichen sollte, um damit Testreaktionen durchzuführen. Bei erfolgreicher Synthese des Zielmonomers **42** wäre es durchaus sinnvoll, die Ausbeute durch mehrmaliges Umkristallisieren zu maximieren.

In zukünftigen Arbeiten sollte es möglich sein, die Verbindung **90** durch eine nucleophile aromatische Substitutionsreaktion des Bisbromids **88a** mit Morpholin **89** zu erhalten. Die anschließende Regenerierung der Anhydrid-Funktionen unter basischen Bedingungen sollte schließlich das gewünschte Chromophor **42** liefern.

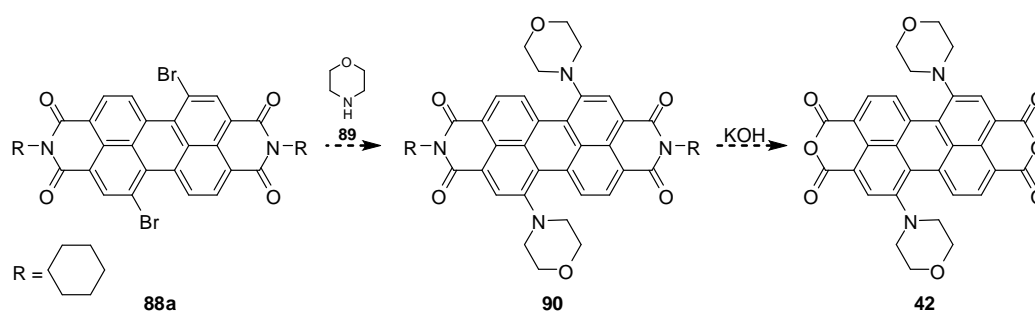


Abb. 4.97 Darstellungsvorschlag für Perylen **42**.

Nach der erfolgreichen Synthese des Perylens **42** sollte sich dieses durch eine Monoimidisierung mit der zwitterionischen Vorstufe **84** zum Zwischenprodukt **91** umsetzen

lassen. Eine anschließende zweite Imidisierung mit dem Aminoterpyridin **28** und darauffolgender Entschützung müsste zum gewünschten Zielelemonomer **44** führen.

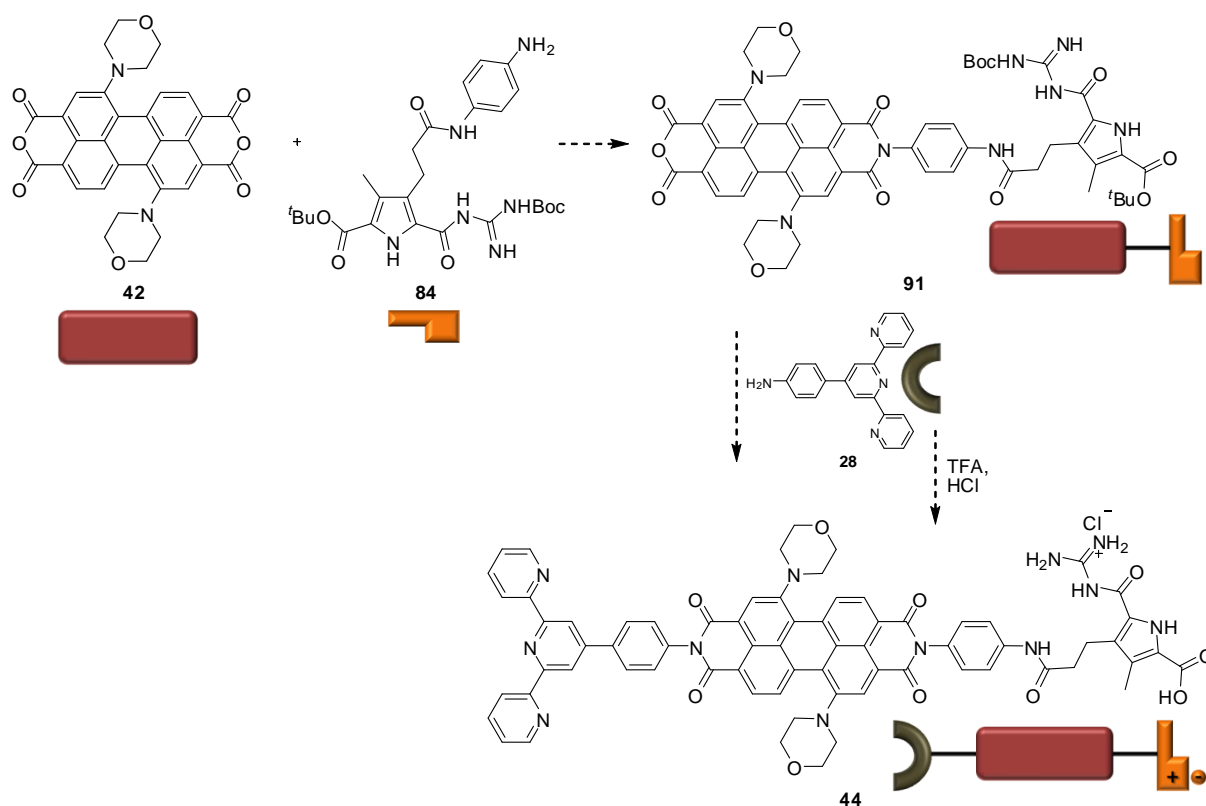


Abb. 4.98 Darstellungsvorschlag für Zielelemonomer **44**.

Beide Zielelemonomere **43** und **44** sollten nach Metallzugabe und bei einem pH-Wert von 5 bis 7 lineare Polymere mit photophysikalischen Eigenschaften ausbilden, die auch in polaren Solventien stabil bleiben.

4.3.3 Bausteine für heteroditopische Monomere mit Catechol- und Hydroxy-chinolinliganden

Dieses Teilprojekt ist eine Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Markus Albrecht* (RWTH Aachen). Ziel ist es, das in unserer Arbeitsgruppe entwickelte Zwitterion **1** mit Liganden zu verknüpfen, die in der Arbeitsgruppe *Albrecht* entwickelt wurden. Das besondere an diesen Liganden sind ihre photophysikalischen Eigenschaften (z.B. Emitter im nahen Infrarotbereich).^[92,93,122,123] Die durch die Verknüpfung entstehenden Monomere könnten

Polymere mit hochinteressanten photophysikalischen Eigenschaften ausbilden. Hierzu sollen erste Testreaktionen durchgeführt werden.

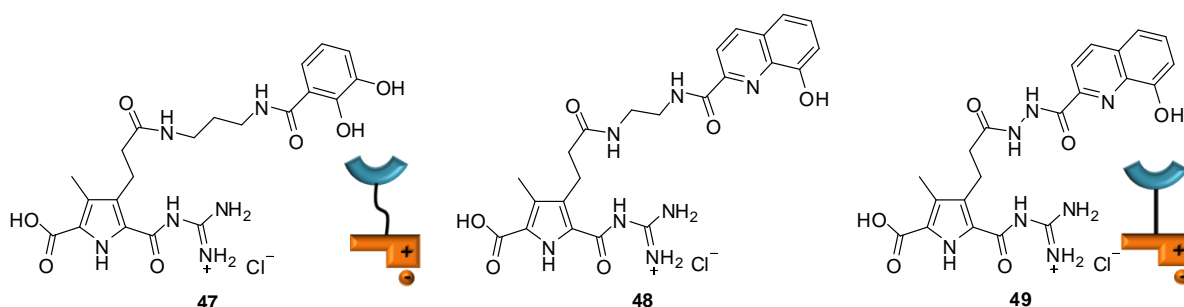


Abb. 4.99 Mögliche Zielmonomere 47-49.

Der erste Syntheseschritt ist die Kupplung der geschützten Vorstufe **36** mit den von der Arbeitsgruppe *Albrecht* zur Verfügung gestellten Liganden **92-94**. Die Umsetzungen sollten mit Hilfe eines Kupplungsreagens (z.B. HATU oder PyBOP) gelingen.

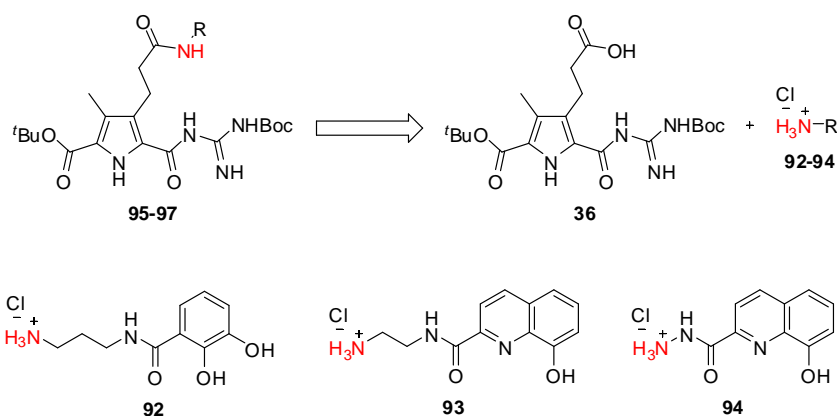
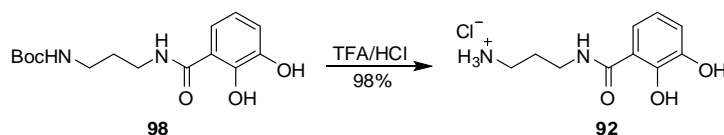


Abb. 4.100 Darstellungsvorschlag für die geschützten Zielmonomere 95-97.

Die Entschützung des Liganden 98

Das Catechol **98** wurde mit Trifluoressigsäure versetzt und 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Mittels DC Kontrolle konnte gezeigt werden, dass eine vollständige Entschützung erfolgt war. Anschließend wurde das Rohprodukt isoliert und mit Salzsäure (2 mL) gefriergetrocknet. Der Ligand **92** wurde als farbloser Feststoff mit 98 % Ausbeute erhalten.

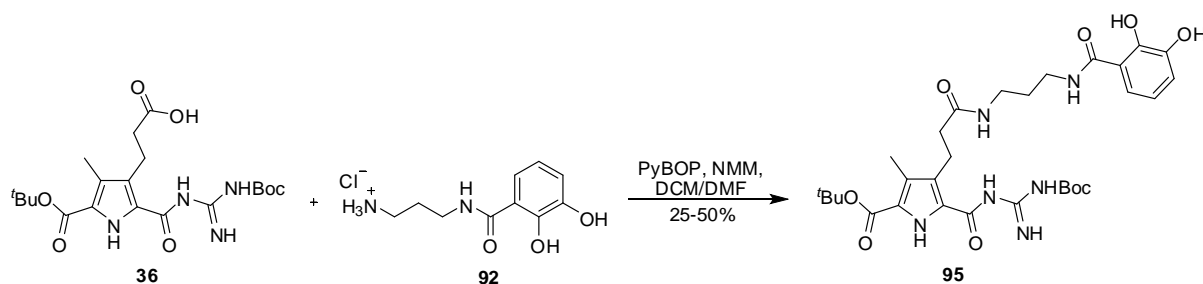
Abb. 4.101 Die Darstellung des Liganden **92**.

Die Darstellungen der geschützten Zielmonomere **95-97**

Im Folgenden werden die Kupplungsreaktionen zwischen Vorstufe **36** und den Liganden **92-94** diskutiert.

Die Darstellung des geschützten Zielmonomers **95** auf Basis des Catechol Liganden **92**

Die Carbonsäure **36** und das Catechol **92** wurden mit Hilfe des Kupplungsreagenz PyBOP in einem DCM/DMF Gemisch umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden bei Raumtemperatur wurde die Umsetzung beendet, da die DC Kontrolle eine vollständige Umsetzung anzeigte. Nach Aufarbeitung konnten 49 mg Rohprodukt erhalten werden, was laut $^1\text{H-NMR}$ Auswertung einer Ausbeute von 25-50 % entsprechen müsste. Bisher wurde noch kein Aufarbeitungsweg gefunden, um den Reinstoff **95** zu erhalten. Verschiedene Laufmittelgemische und stationäre Phasen (SiO_2 : Essigsäureethylester und Hexan; RP-18: Methanol und Wasser) wurden für die säulenchromatographische Reinigung erfolglos getestet. Als weitere Aufbereitungsmöglichkeiten könnten zukünftig die präparative HPLC oder Umkristallisation dienen. Nichts desto trotz weist das $^1\text{H-NMR}$ des Rohproduktes auf das Vorhandensein des Produktes **92** hin.

Abb. 4.102 Die Darstellung des geschützten Zielemonomers **95**.

*Die Darstellung des geschützten Zielmonomers **96** auf Basis des Hydroxychinolin Liganden **93** mit flexiblem Linker*

Die Carbonsäure **36**, HATU, NMM wurde in einen DCM/DMF Gemisch gelöst und eine Stunde gerührt, um den Aktivester zu generieren. Anschließend wurde das Hydroxychinolinamin **93** zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 48 Stunden fand laut DC-Kontrolle keine weitere Umsetzung mehr statt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung wurde das geschützte Zielmonomer **96** mit einer Ausbeute von 40 % erhalten.

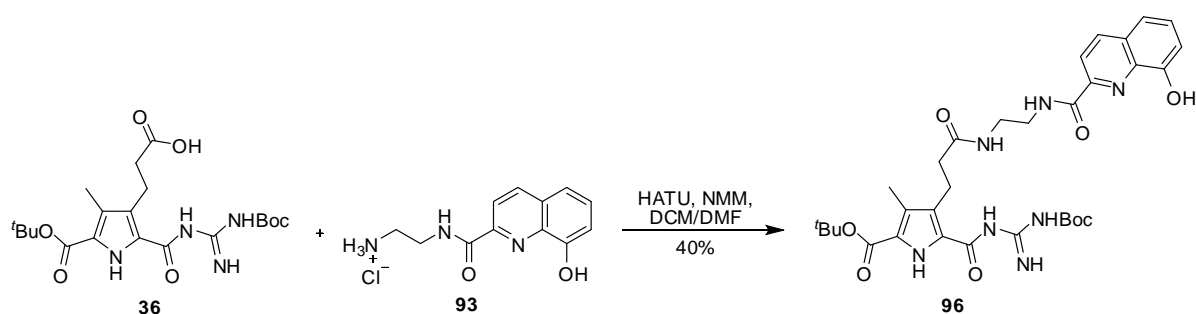


Abb. 4.103 Die Darstellung des geschützten Zielmonomers **96**.

*Die Darstellung des geschützten Zielmonomers **97** auf Basis des Hydroxychinolin Liganden **94** mit starrem Linker*

Die Carbonsäure **36**, HATU, NMM wurde in einem DCM/DMF Gemisch gelöst und eine Stunde gerührt, um den Aktivester zu generieren. Anschließend wurde das Hydroxychinolinamin **94** zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 48 Stunden fand laut DC-Kontrolle keine weitere Umsetzung mehr statt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung wurde das geschützte Zielmonomer **97** mit 13 % Ausbeute erhalten.

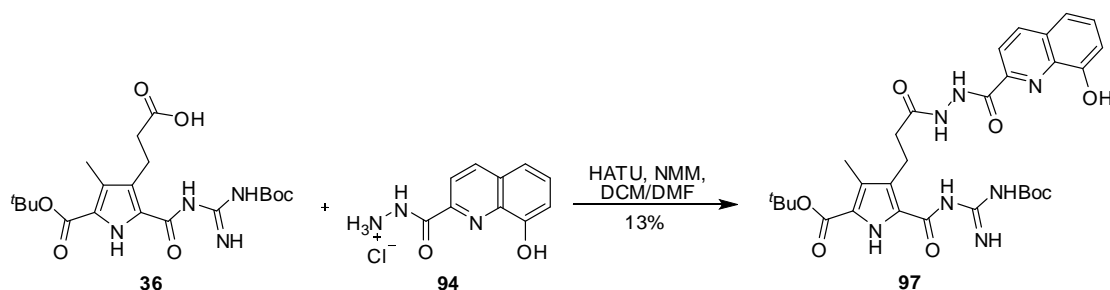


Abb. 4.104 Die Darstellung des geschützten Zielmonomers **97**.

Die geringe Ausbeute lässt sich mit der problematischen säulenchromatographischen Reinigung erklären. Es wurde bisher noch kein gut geeignetes Laufmittelgemisch gefunden, um die Verunreinigungen effektiv vom Produkt **97** zu trennen. Die Rohausbeute wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ auf 30-50 % bestimmt. Eine effektivere Reinigung könnte mittels präparativer HPLC zu realisieren sein.

In zukünftigen Arbeiten sollte es möglich sein die Verbindungen **95-97** mittels Trifluoressigsäure und Salzsäure zu entschützen um die gewünschten Zielmonomere **47-49** zu erhalten.

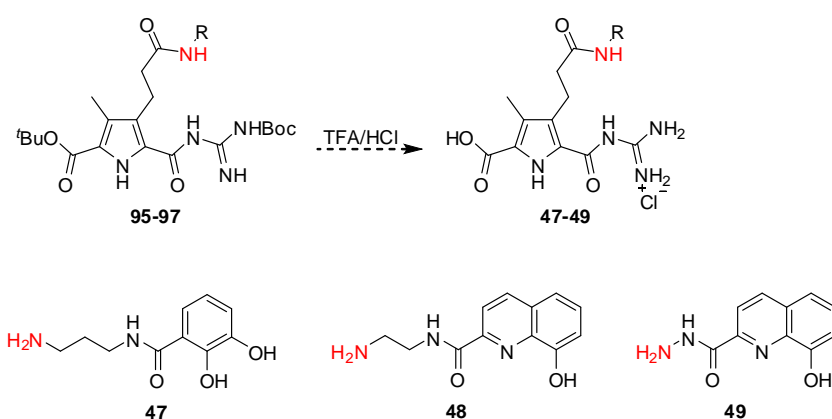


Abb. 4.105 Darstellungsvorschlag für die Zielmonomere **47-49**.

Nach erfolgreicher Synthese der Verbindungen **47-49** wird eine Analyse ihres Polymerisierungsverhaltens und ihrer photophysikalischen Eigenschaften von großem Interesse sein.

5. ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel dieser Arbeit war es, eine neue Klasse von orthogonal schaltbaren supramolekularen Polymeren zu entwickeln, die in polaren Lösemitteln (z.B. DMSO oder Wasser) stabile Architekturen ausbilden können. Hierzu mussten neuartige heteroditopische Monomere synthetisiert werden, die zwei unabhängig voneinander beeinflussbare nicht kovalente Bindungsstellen aufweisen.

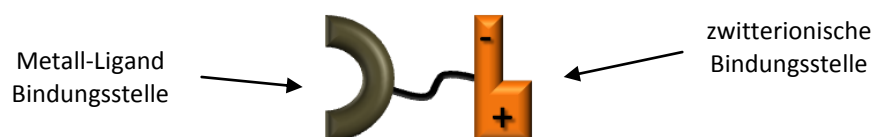


Abb. 5.1 Schematische Darstellung des neuen Typs von Monomer.

Der Ausgangspunkt zur Synthese dieses neuen Typs von Monomer war ein in unserer Arbeitsgruppe entwickeltes selbstkomplementäres Zwitterion **1**, dass mit verschiedenen Metall-Ligand-Bindungsstellen verknüpft werden musste. Beide Bindungsarten wurden gewählt, da sie sich bereits für die Ausbildung stabiler Strukturen in polaren Lösemitteln bewährt haben und sich in Kombination ebenfalls eignen sollten.^[48,49,53-71]

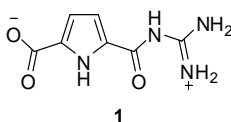


Abb. 5.2 Das selbstkomplementäre Guanidiniocarboxylpyrrol-Carboxylat-Zwitterion **1**.

Nach erfolgreicher Synthese dieser neuen Monomere sollten die daraus resultierenden supramolekularen Polymere analysiert werden. Hierbei wurde vor allem auf das Verhalten der Polymere in polarer Lösung eingegangen. So sollten ihre Selbstorganisationsprozesse mit einer Reihe analytischer Methoden untersucht werden, um Informationen über ihre Eigenschaften (z.B. Aggregationsverhalten und Beeinflussbarkeit durch Stimuli) und ihren Polymerisationsmechanismus zu erhalten. Im Folgenden werden alle durchgeführten Projekte mit ihren Zielverbindungen einzeln zusammengefasst.

Chemical structures of three supramolecular complexes are shown:

- 27**: A ferrocene-based complex with a redox-active unit (ferrocene) linked to a porphyrin derivative.
- 53**: A ferrocene-based complex with a central iron atom coordinated by four nitrogen atoms.
- 26**: A ferrocene-based complex with a central iron atom coordinated by four nitrogen atoms, shown in a dimeric form with a subscript n .

Aufgrund des nicht kovalenten Charakters und der Orthogonalität der beiden Bindungsstellen von Monomer **27** sind die vier verschiedenen Aggregationszustände Monomer **27**, Dimer **52•52**, Komplex **53** und Polymer **26** beliebig reversibel steuerbar. So

konnte mittels Kapillarviskosimetrie gezeigt werden, dass die zwitterionische Bindungsstelle leicht durch Änderung des pH-Wertes reversibel beeinflussbar ist. Die Eisenkoordination hingegen war durch abwechselnde Zugabe des starken Chelatliganden HEEDTA **29** und Eisen(II)chlorid ebenfalls reversibel steuerbar, was durch UV-Vis Spektroskopie belegt wurde.

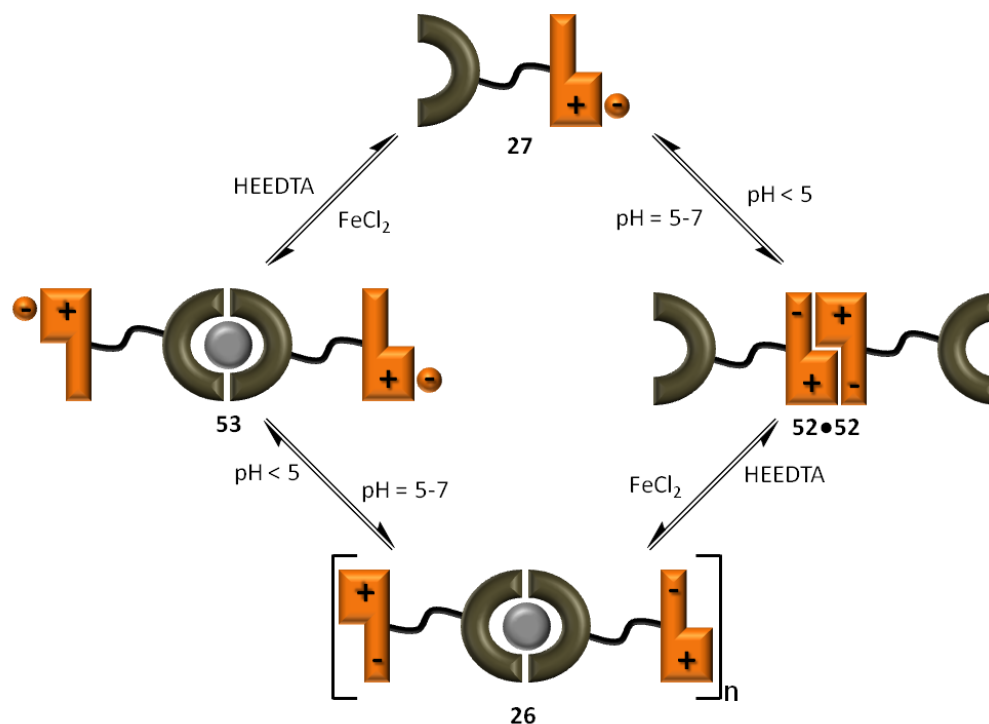


Abb. 5.4 Schematische Darstellung der Selbstorganisationsprozesse des heteroditopischen Monomers **27** durch externe Stimuli.

Das Polymer **26** bildet, im Gegensatz zu den Verbindungen **27**, **52•52** und **53**, größere und stabile Molekülverbände in DMSO aus, was mit Hilfe der Kapillarviskosimetrie bestätigt werden konnte. Es wurde unter anderem aufgeklärt, dass die Polymerisation von Verbindung **26** nach einem Ring-Ketten Mechanismus verläuft. Die dabei gefundene kritische Konzentration, unter der bevorzugt oligomere Ringe **26z** und über der bevorzugt Polymere **26** ausgebildet werden, beträgt $c_{\text{kritisch}} \approx 0.35 \text{ mM}$. Die Visualisierung der Ringsysteme **26z** gelang durch TEM-Aufnahmen. Die daraus resultierenden Bilder wurden aus einer 0.1 M DMSO Lösung aufgenommen und zeigen kleine sphärische Strukturen, die einen mittleren Durchmesser von $3.7 \pm 0.58 \text{ nm}$ aufweisen. Diese gefundenen Abmessungen passen gut in die Größenordnung der beiden kleinsten denkbaren Ringsysteme **(52•52)Fe** ($\varnothing \approx 2.2 \text{ nm}$)

und $(52\bullet52)_2\text{Fe}_2$ ($\varnothing \approx 3.4$ nm), welche mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen (Macromodel 8.0) simuliert wurden. Zudem konnte die Existenz dieser beiden Ringe $(52\bullet52)\text{Fe}$ und $(52\bullet52)_2\text{Fe}_2$ direkt in der Gasphase durch ESI-MS nachgewiesen werden.

AFM-Aufnahmen unterhalb der kritischen Konzentration (0.15 mM, DMSO) zeigen ebenfalls das Vorhandensein von sphärischen Strukturen **26z** mit einem Durchmesser von 14.5 ± 3.0 nm. Die Bilder zeigen neben den sphärischen Strukturen auch einzelne Polymerstränge die eine Länge von bis zu 200 nm erreichen und eine Breite von 13.4 ± 1.4 nm aufweisen. Allerdings werden bei den AFM-Aufnahmen vor allem der Durchmesser und die Breite der gefunden Ringstrukturen bzw. Polymere aufgrund des auftretenden „Tip Broadening“ Effekts größer abgebildet als sie in der Realität sind. Weitere Aufnahmen bei einer Konzentration von 0.33 mM ($\approx c_{\text{kritisch}}$, DMSO) zeigen ein zusammenhängendes Netzwerk von flexiblen Polymersträngen, die eine Länge von einigen Hundert Nanometern erreichen. Messungen oberhalb der kritischen Konzentration bei 1 mM führten zu keinem aussagekräftigen Bild, da die Trägeroberfläche zu dicht und zu kompakt mit der Probe beschichtet war, um noch Strukturen erkennen zu können. Die AFM-Aufnahmen aus den verschiedenen Konzentrationsbereichen entsprechen nicht dem exakten Polymerisationsgrad, der in Lösung vorliegt. Dies liegt daran, dass es während der Probenpräparation wahrscheinlich zu einer konzentrierten Anreicherung und Ausbildung von Strukturen auf der Oberfläche kam. Dennoch zeigen die Bilder, dass der Polymerisationsgrad von der Konzentration der Monomere abhängig ist, was ein typisches Verhalten für supramolekulare Polymere ist. Je höher die Konzentration der Monomere, desto höher der Polymerisationsgrad.

TEM-Aufnahmen oberhalb der kritischen Konzentration bei 1 mM (DMSO) zeigen ebenfalls lineare Polymerstränge, die ca. 1 nm dick sind und eine Länge von bis zu 20 nm aufweisen.

Um nun Informationen über den augenblicklichen Aggregationszustand und das Verhalten des Polymers **26** in polarer Lösung zu erhalten, wurde der native Zustand des Polymers **26** bei einer Konzentration von 0.5 mM (Wasser/DMSO = 95/5) mit Hilfe der kryogenen TEM visualisiert. Die Bilder bestätigen das Vorhandensein von individuellen semi-

flexiblen Polymersträngen, die eine Länge von bis zu 100 nm bei einem Durchmesser von 1-2 nm aufweisen. Es konnte eine durchschnittliche Mindestlänge der Stränge von 34.1 ± 8.9 nm ermittelt werden. Bei den auf den Kryo-TEM Aufnahmen gefunden Polymersträngen handelt es sich aufgrund der kleinen Dimensionen vermutlich um molekulare Einzelstränge, denn die Größendimensionen passen gut zu den berechneten Abmessungen eines molekularen Einzelstranges ($\varnothing = \text{ca. } 1 \text{ nm}$) und zu den Ergebnissen aus den TEM-Aufnahmen. Aus den gewonnen Daten der Kryo-TEM Bilder und den Kraftfeldrechnungen wurde ein durchschnittlicher Polymerisationsgrad von ca. 18 Monomeren, sowie ein durchschnittliches Molekulargewicht von ca. 11800 g/mol berechnet. Durch Kapillarviskosimetrie wurde zusätzlich belegt, dass der Polymerisationsgrad von der Temperatur abhängig ist - d.h. je höher die Temperatur, desto kürzer die Kettenlänge - was ebenfalls ein typisches Verhalten für supramolekulare Polymere ist.

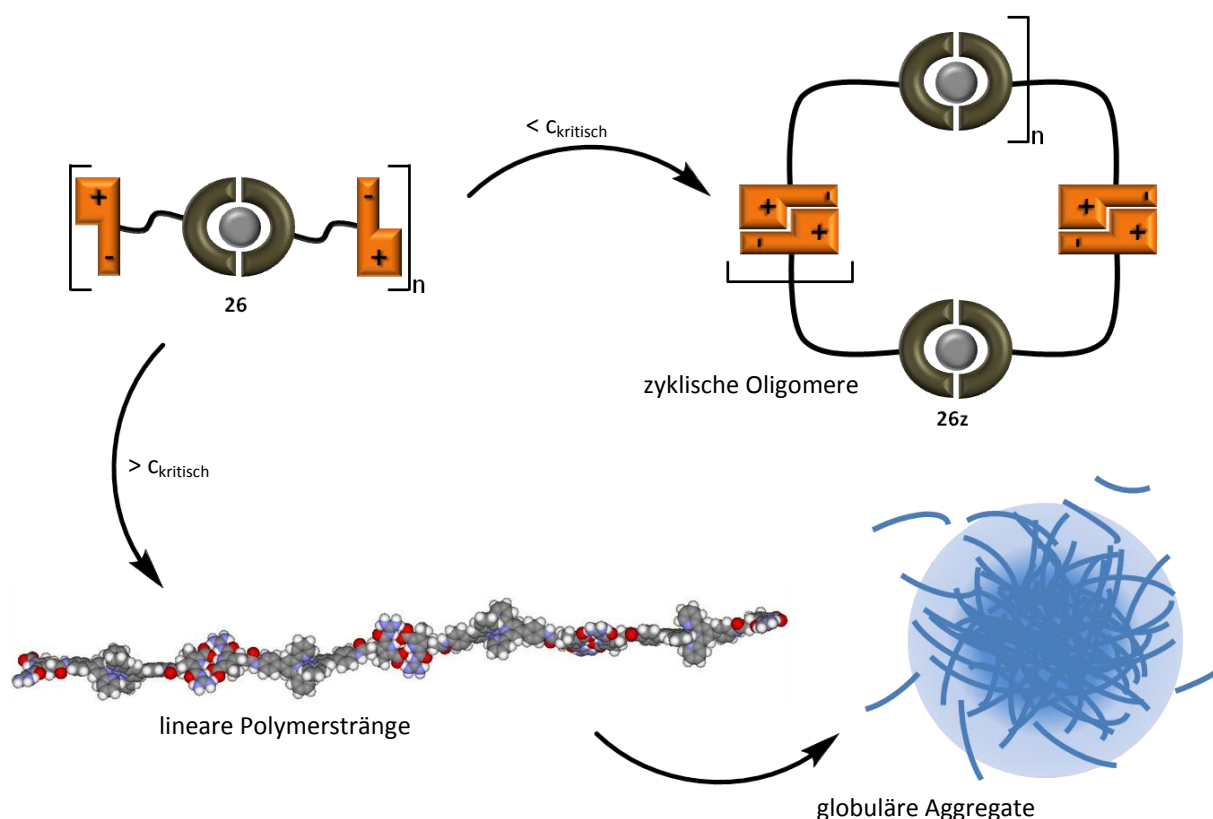


Abb. 5.5 Schematische Darstellung der konzentrationsabhängigen Selbstorganisation des Polymers **26**.

Des Weiteren konnte durch die Kryo-TEM-Aufnahmen gezeigt werden, dass sich die Einzelstränge unspezifisch zu dichten globulären Aggregaten ($\varnothing = 200\text{-}600 \text{ nm}$) weiter

zusammenlagern. Diese Aggregate bestehen aus einem dichten Kern mit hoher Strangkonzentration. Je weiter man sich dem Außenbereich der Aggregate nähert, desto lockerer wird der Verbund und desto geringer die lokale Konzentration der Stränge. Dieser globuläre Zusammenhalt der Polymere kann durch hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den Strängen erklärt werden. Die gleichzeitige Existenz größerer Aggregate und kleinerer Einzelsträngen wurde zudem durch DLS Messungen bestätigt. So lieferten Messungen bei einer Konzentration von 6 mM (DMSO) Signale die einem hydrodynamischen Radius von 25-34 nm und 230-240 nm entsprechen. Das Signal, das dem kleineren Radius zugeordnet wird, müsste aus einzelnen Polymersträngen und das Signal, das dem größeren Radius entspricht aus den globulären Aggregaten resultieren. Zusätzlich bestätigten SANS Messungen (3.5 mM, DMSO) das Vorhandensein von globulären Aggregaten und lieferten Informationen über deren interne Struktur. Die SANS Daten lassen auf eine inhomogene Struktur der Aggregate schließen und können gut mit einer kompakteren und dichteren Aggregation von Polymersträngen im Kern und einem lockeren Verbund von Strängen in der Hülle erklärt werden. Diese Situation ist im Einklang mit den Kryo-TEM Aufnahmen, wo genau dieser Zustand visualisiert werden konnte.

Insgesamt konnte das Ziel der Synthese und der Analyse einer Beispielverbindung für eine neue Klasse von linearen Metallo-supramolekularen Polymeren basierend auf einer zwitterionischen und einer Metall-Ligand Bindungsstelle erfolgreich bewältigt werden.

5.2 BAUSTEINE FÜR EIN REVERSIBLES VERZWEIGTES METALLO-SUPRAMOLEKULARES POLYMER 33 MIT ORTHOGONALEN BINDUNGSSTELLEN

Der Ansatz vom linearen Nanopolymer **26** sollte hin zu verzweigten Polymerstrukturen erweitert werden. Das Ziel war die Darstellung eines Monomers mit orthogonalen Bindungsstellen, welches in der Lage sein sollte in polaren Lösemitteln ein stabiles verzweigtes Polymernetzwerk auszubilden. Hierzu musste der Ligand im Monomer so verändert werden, dass eine 3:1 (Ligand:Metall) Komplexierung möglich wurde. Als potentielle Liganden hierfür sollten zwei verschiedene Bipyridine **34** und **35** getestet werden.

Ihre Darstellung war erfolgreich und erfolgte in enger Anlehnung an bereits Literaturbekannte Syntheseprotokolle.^[124,160-163]

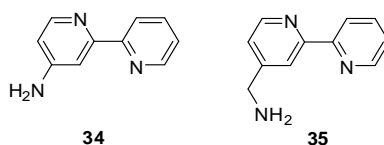


Abb. 5.6 Die beiden Liganden **34** und **35**.

Die verschiedenen Darstellungsversuche des geschützten Zielmonomers **37** mit dem Bipyridin **34** waren nicht erfolgreich. Ein Grund hierfür könnte die geringe Reaktivität des heteroaromatischen Amins **34** zu sein. An dieser Stelle wurden keine weiteren Darstellungsversuche getestet und die weitere Konzentration der Arbeit auf die Umsetzungen mit dem im Vergleich zum heteroaromatischen Amin **34** reaktiveren primären Amin **35** gerichtet. Die Darstellung des geschützten Zielmonomers **38** und die anschließende Komplexierung zur Koordinationsverbindug **61** waren erfolgreich. Die analytischen Daten (MS, ¹H-NMR, DOSY) des Eisen-Bipyridin-Komplexes **61** belegen, dass die gewünschte 3:1 (Ligand:Metall) Stöchiometrie vorliegt.

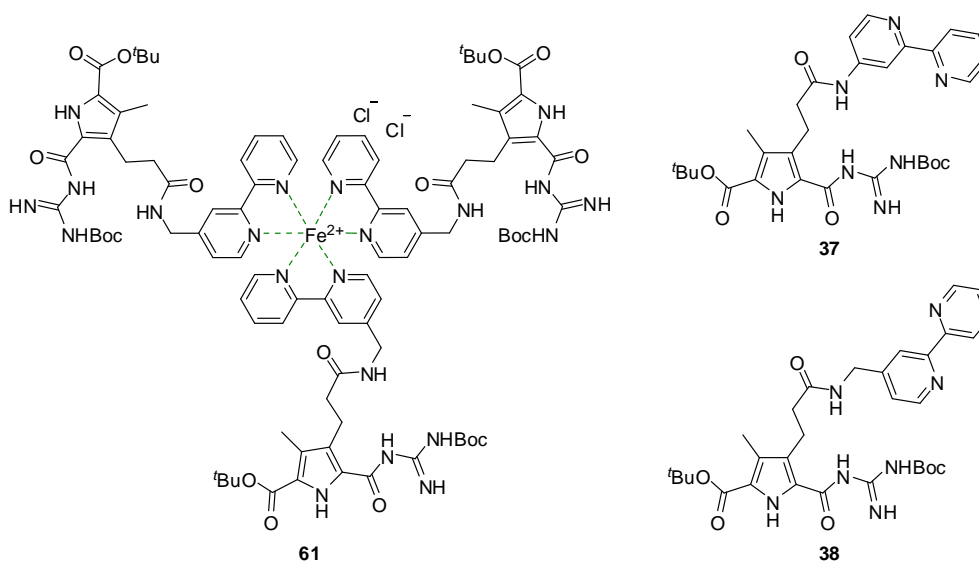


Abb. 5.7 Die beiden geschützten Monomere **37** und **38** sowie der Komplex **61**.

Schließlich konnte das Zielmonomer **31** erfolgreich dargestellt und durch erste Analysen Informationen über dessen Selbstorganisationsprozesse gesammelt werden. Es konnte belegt (¹H-NMR, DOSY,) werden, dass das Monomer **31** bei einem pH-Wert von 5-7

Dimere **62•62** ausbildet. Nach anschließender Zugabe von Eisen(II)chlorid zum Dimer **62•62** kam es zu einer Komplexbildung und einem stabilen Molekülverbund **33** in DMSO. Dass es zu einer erfolgreichen Komplexbildung kam, konnte durch verschiedene Messmethoden (DOSY, MS, ^1H -NMR, Kapillarviskosimetrie) gezeigt werden. Allerdings war es nicht möglich, aus den Messdaten die genaue Stöchiometrie der Eisenkomplexbildung zu bestimmen. Dennoch belegt die Kapillarviskosimetrie, dass sich ein stabiler Molekülverbund **33** in DMSO ausgebildet hat. Zudem konnten in einem ersten Experiment Hinweise gesammelt werden, dass die Metallkoordination von Verbindung **33** durch die Temperatur reversibel beeinflussbar ist.

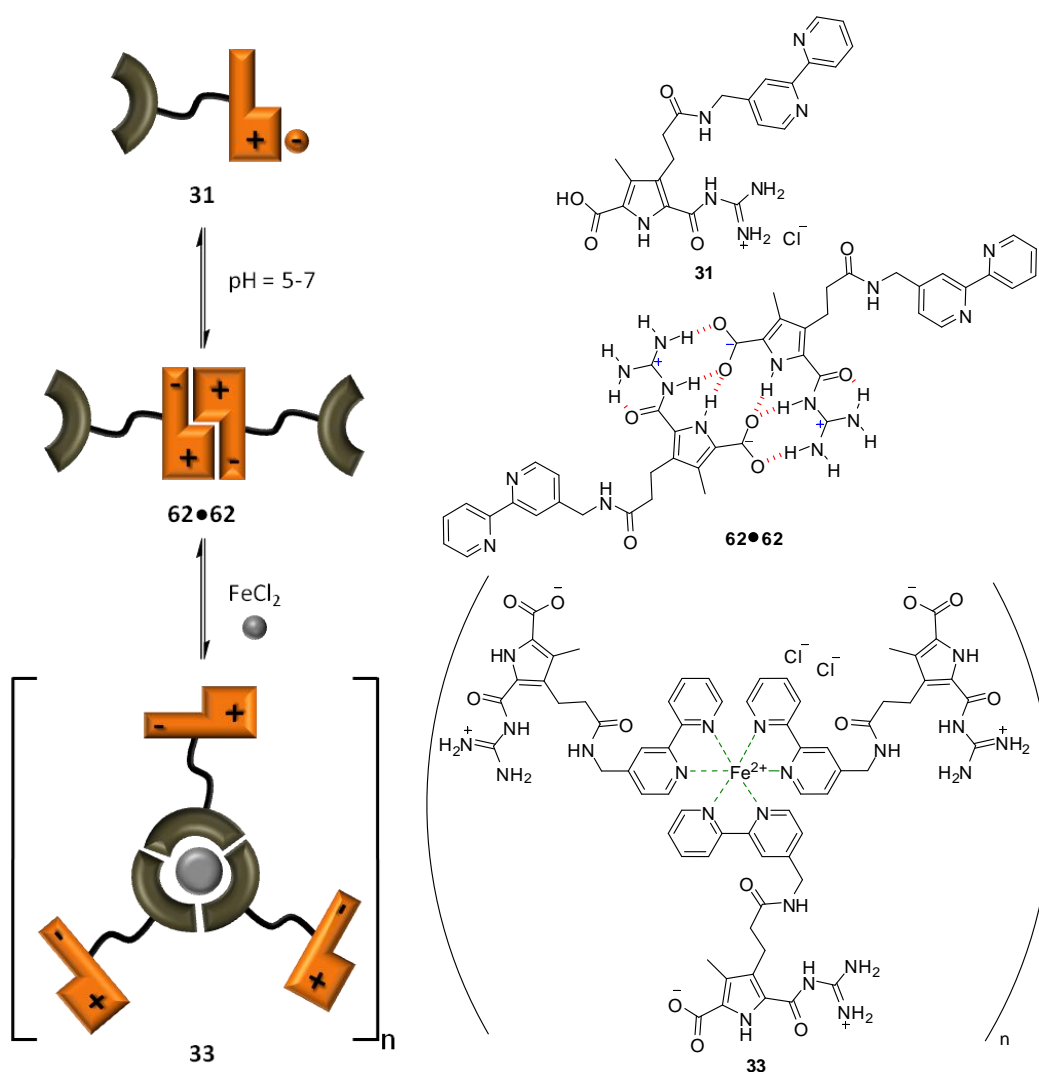


Abb. 5.8 Schematische Darstellung der Selbstorganisation des heteroditopischen Monomers **31** durch externe Stimuli (links). Das Monomer **31**, das Dimer **62•62** und das Polymer **33** (rechts).

Die Selbstorganisationsprozesse von Monomer **31** und das Aggregationsverhalten von Polymer **33** sollten in zukünftigen Arbeiten weiter aufgeklärt werden, denn die bereits gewonnenen Daten könnten auf eine interessante Struktur (z.B. Gemisch aus linearen und verzweigten Polymerketten) und eine reversible Beeinflussung der Polymerisierung durch verschiedene Signale (pH, Chelatligand, Temperatur) hindeuten.

5.3 BAUSTEINE FÜR NEUE SUPRAMOLEKULARE NANOARCHITEKTUREN

Als letztes großes Projekt sollten verschiedene Konzepte und dazu erste Bausteine für neue polymere Nanoarchitekturen in polaren Lösemitteln entwickelt werden. Vielversprechende Synthesewege könnten dann in zukünftigen Arbeiten weiterverfolgt werden.

5.3.1 Bausteine für Y-förmige Monomere

Es sollten Bausteine für einen neuen trifunktionalen Typ von Monomer dargestellt werden. Hierzu wurde angestrebt Bindungsmotive zu entwickeln, die zwei Metall-Koordinationsstellen und eine zwitterionische Bindungsstelle enthalten, da so die Löslichkeit in polaren Medien durch die Metallkoordination gesteigert werden sollte. Als erste Bausteine gelang die Darstellung von zwei Vorstufen **66** und **67**.

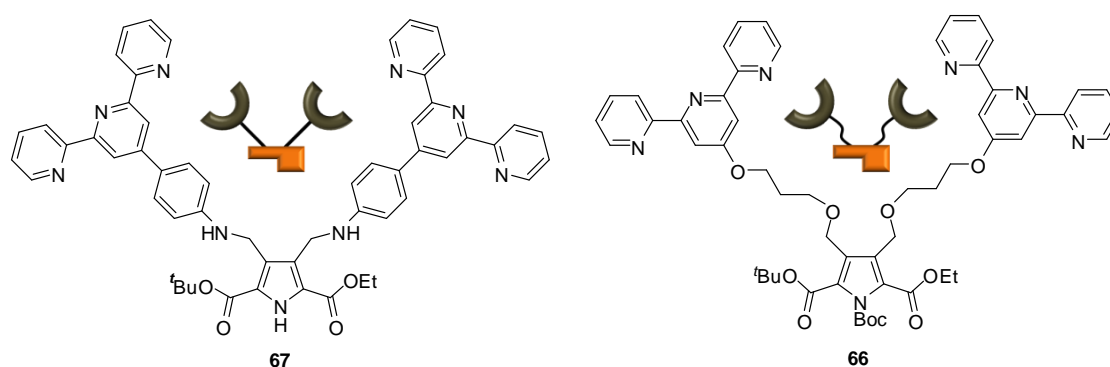


Abb. 5.9 Die beiden Y-förmigen Vorstufen **66** und **67**.

Sie unterscheiden sich im Linker zwischen den gewählten Terpyridinliganden und der späteren zwitterionischen Bindungsstelle. Vorstufe **67** bildet nach Zugabe von Eisen(II)chlorid (DMSO) die Koordinationsverbindung **68** aus. AFM-Aufnahmen von diesem

Komplex **68** zeigen sphärische Strukturen ($\varnothing = 14.8 \pm 3.1$ nm), was darauf hindeutet, dass es zu keiner intramolekulare Komplexierung der beiden Liganden von Vorstufe **67** kam.

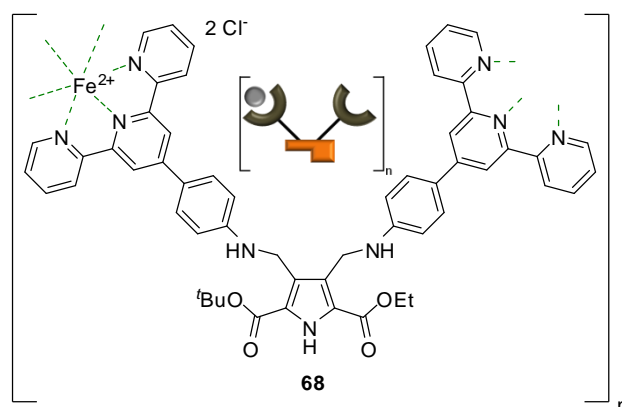


Abb. 5.10 Ausschnitt aus der Koordinationsverbindung **68**.

Beide Vorstufen **66** und **67** sind potentielle Bausteine, die zu polymeren Strukturen mit interessanten Architekturen (z.B. wabenförmig) führen könnten.

5.3.2 Bausteine für heteroditopische Monomere mit Oligophenyl- und Perylen-Chromophoren

Die Idee dieser Herausforderung war es, Chromophore in die molekulare Struktur des linearen Metallo-supramolekularen Polymers **26** einzubauen. Ziel war es hierzu Bausteine zu synthetisieren. Für erste Ansätze wurden ein Oligophenylen **41** und ein Perylen **42** Baustein ausgewählt.

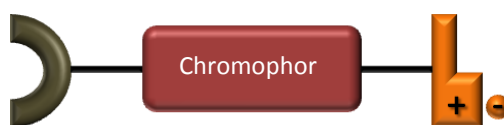


Abb. 5.11 Schematische Darstellung eines heteroditopischen Monomers mit Chromophor.

Die Darstellung des literaturbekannten Oligophenylens **41** scheiterte im letzten Syntheseschritt, so konnte nur das Dinitrooligophenylen **81** erfolgreich dargestellt werden.^[168-171] Vermutlich waren die bisher gewählten Reaktionsbedingungen (Temperatur, Reaktionsdauer) zur Reduktion von Verbindung **81** zum Diamin **41** noch zu harsch, denn es wurden nur Zersetzungs- und Nebenprodukte isoliert. Die Darstellung des Dibromoperylen

88a, was ein Vorstufe des Perylens **42** ist, konnte erfolgreich reproduziert werden.^[172] Ebenso gelang die Synthese der Vorstufe **84**.

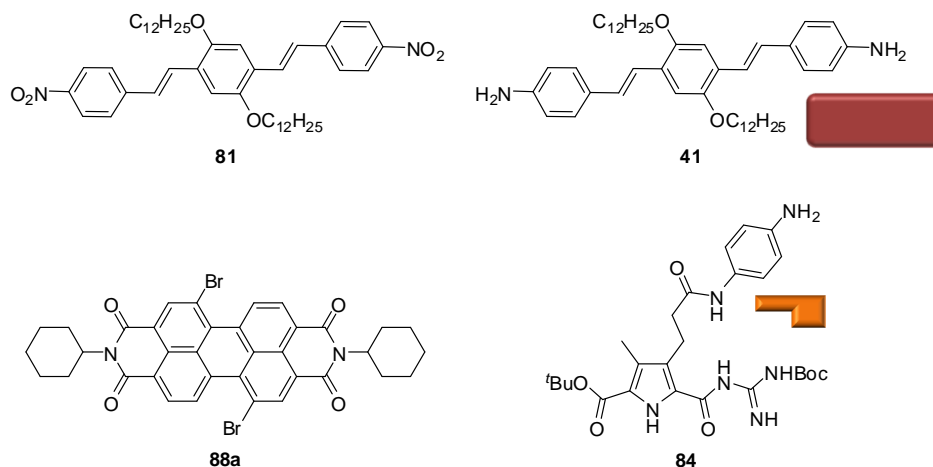


Abb. 5.12 Die beiden Oligophenylene **41** und **81**, sowie das Dibromoperylen **88a** und die Vorstufe **84**.

Aus den bereits dargestellten Bausteinen sollte es in zukünftigen Arbeiten möglich sein, neue mit Chromophoren funktionalisierte Monomere zu synthetisieren.

5.3.3 Bausteine für heteroditopische Monomere mit Catechol- und Hydroxychinolinliganden

Das letzte Teilprojekt wurde in Kooperation mit dem Arbeitskreis *Albrecht* (RWTH Aachen) durchgeführt, in dessen Gruppe eine Reihe von dimeren Catechol- und Hydroxychinolinliganden entwickelt und deren Komplexierungsverhalten untersucht wurden.^[92,93,122,123] Ziel der Kooperation war es, das in unserer Arbeitsgruppe entwickelte Zwitterion **1** mit Liganden zu verknüpfen, die in der Arbeitsgruppe *Albrecht* entwickelt wurden. Hierzu sollten erste Testreaktionen durchgeführt werden.

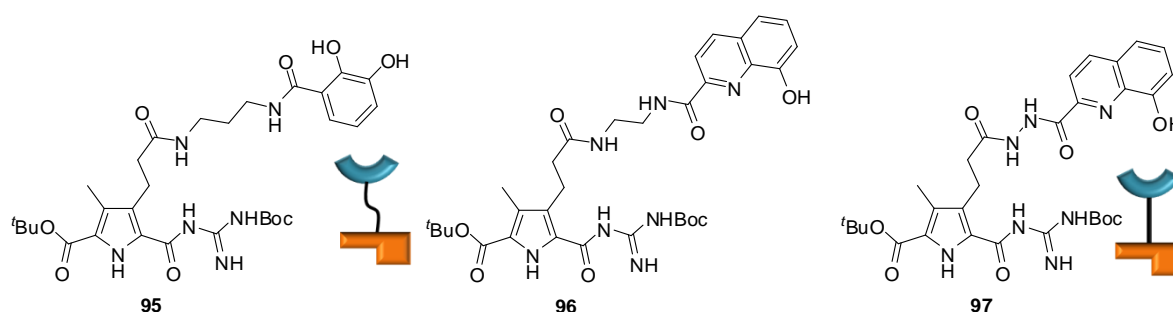


Abb. 5.13 Die drei geschützten Monomere **95-96** mit Catechol- und Hydroxychinolinliganden.

Die Darstellung der drei geschützten Monomere **95-97** war erfolgreich. Allerdings konnte Verbindung **95** noch nicht ohne Verunreinigungen aus dem Rohprodukt isoliert werden. Die beiden Vorstufen **96** und **97** können für weitere Umsetzungen verwendet werden. Die daraus entstehenden Monomere könnten Polymere mit hochinteressanten photophysikalischen Eigenschaften ausbilden.

6. SUMMARY

The goal of this PhD thesis was to develop a new class of orthogonal switchable supramolecular polymers, which form stable architectures even in polar solvents (e.g. DMSO or water). For this a novel kind of heteroditopic monomer had to be synthesized, which contained two independent non covalent binding sites.

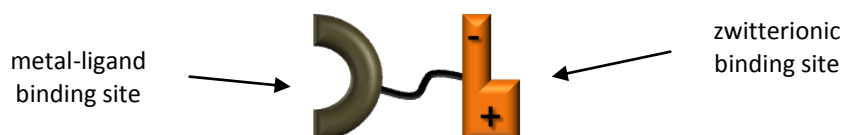


Fig. 6.1 Schematic illustration of the new type of monomer.

The starting point for the synthesis of this new type of monomer was a self-complementary zwitterion **1**, which had been developed in our research group. This zwitterion **1** had to be connected with different metal-ligand binding sites. Both binding interactions were chosen, because they are well known for the formation of stable aggregates in polar solvents.^[48,49,53-71]

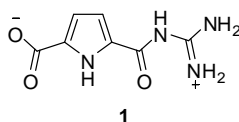


Fig. 6.2 The self-complementary guanidiniocarbonyl pyrrole carboxylate zwitterion **1**.

After successful synthesis of these new monomers the resulting supramolecular polymers were analyzed. Especially the behavior and self-assembly of the polymers in polar solutions were studied. The goal was to study the self-organization processes with a series of different analytical methods to get more information about the polymer properties (e.g. behavior of aggregation or reversible control by external stimuli) and polymerization mechanism. In the following section the different projects are summarized separately.

6.1 A NEW LINEAR METALLO-SUPRAMOLECULAR POLYMER **26**

The target monomer **27** and the resulting linear main-chain metallo-supramolecular polymer **26** were successfully synthesized and analyzed. It could be shown by using different

analytical techniques (DOSY, UV-Vis, ^1H -NMR, capillary viscometry) that monomer **27** forms dimers **52•52** at a pH of 5-7 or complexes **53** after the addition of iron(II)chloride. But as soon as both signals (pH, iron) were present at the same time spontaneously polymer strands **26** are formed in polar solvents (DMSO, water).

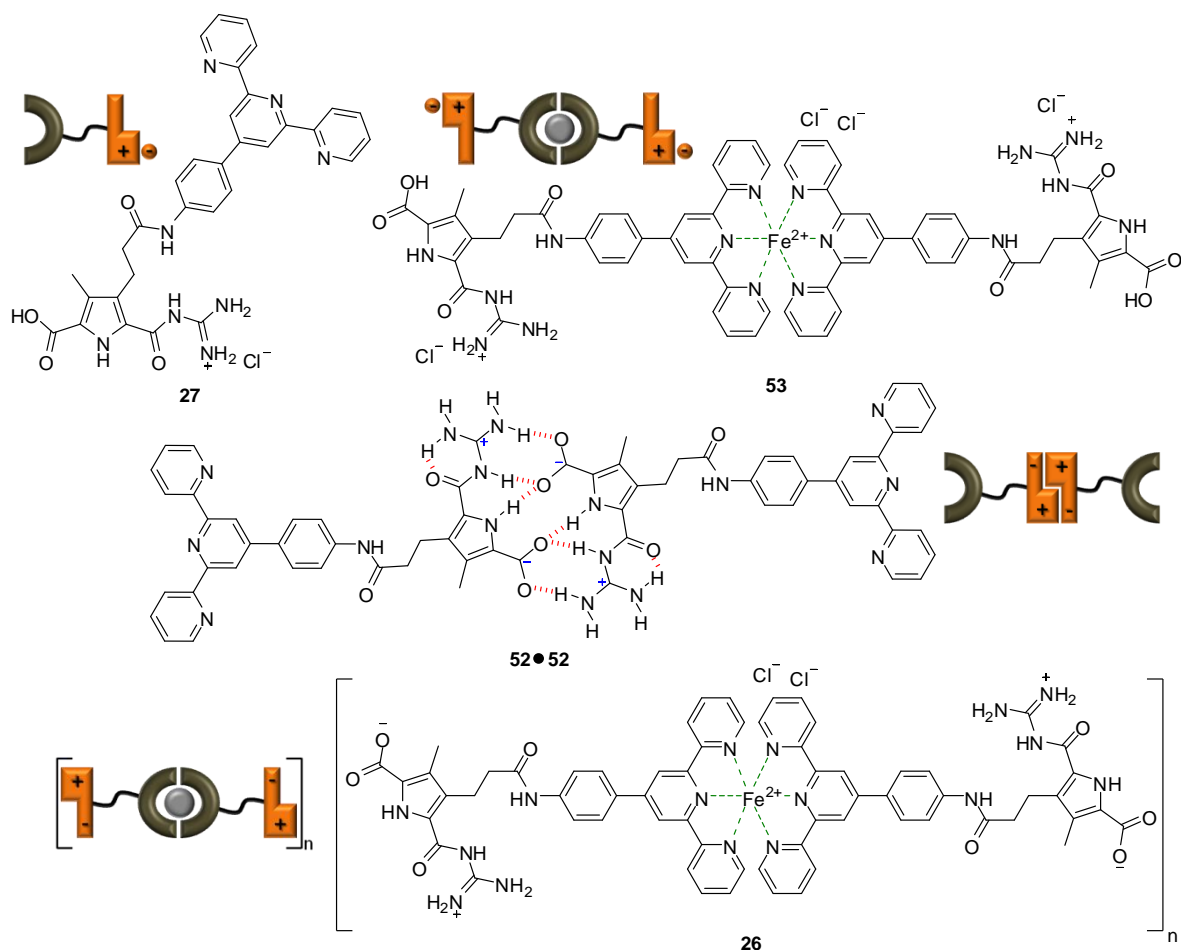


Fig. 6.3 The monomer **27** and its further self-aggregated states dimer **52•52**, complex **53** and polymer **26**.

Due to the non-covalent character and the orthogonality of both binding interactions in monomer **27**, polymer formation can be switched reversible in any order between four different aggregation states: monomer **27**, dimer **52•52**, complex **53** and polymer **26**. It was shown by capillary viscometry that the dimerization of the self-complementary zwitterionic binding site is reversibly influenced by changing the pH. As demonstrated by UV-Vis spectroscopy the iron coordination was also reversibly controllable by alternating addition of the strong chelating ligand HEEDTA **29** and iron(II)chloride.

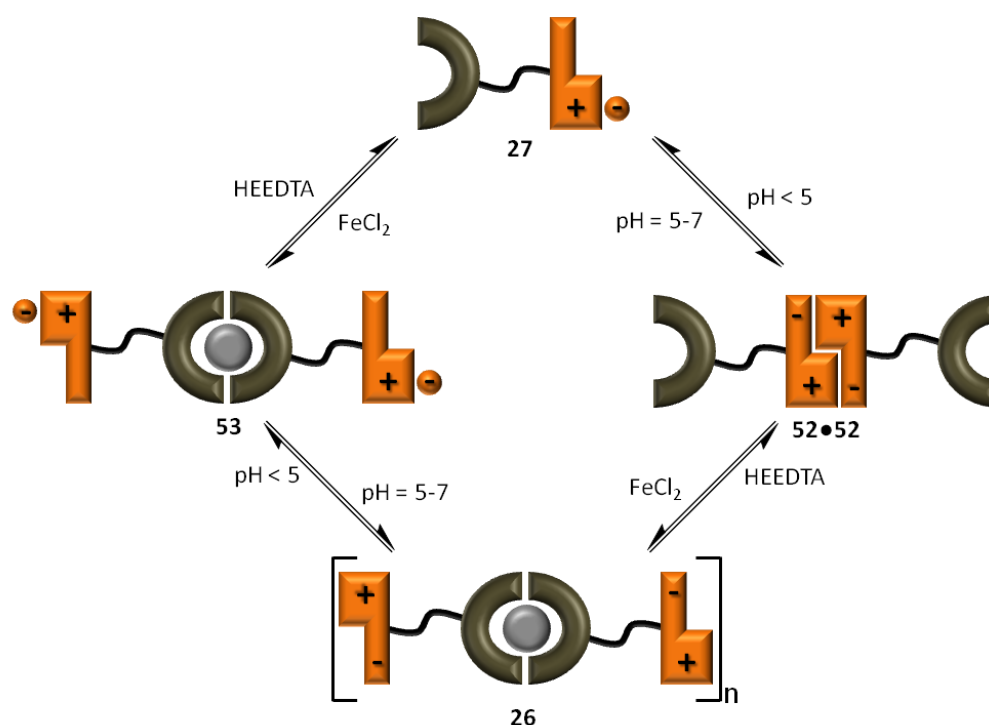


Fig. 6.4 Schematic illustration of the self-organization processes of heteroditopic monomer **27** by external stimuli.

With the help of capillary viscometry it was confirmed that polymer **26** forms larger assemblies in DMSO as the compounds **27**, **52•52** and **53**. It could be shown that the polymerization of compound **26** follows a ring-chain mechanism and thereby critical concentration of $c_{\text{critical}} \approx 0.35$ mM was determined. Below the critical concentration mostly oligomeric rings **26z** are formed and above the critical concentration the formation of polymers **26** is preferred. The visualization of the rings **26z** was achieved by TEM images. The resulting images were obtained from a 0.1 M DMSO solution and show small spherical structures, which have an average diameter of 3.7 ± 0.58 nm. These dimensions fit well with the size of the two smallest possible ring systems **(52•52)Fe** ($\varnothing \approx 2.2$ nm) and **(52•52)₂Fe₂** ($\varnothing \approx 3.4$ nm), as estimated from force field calculations (Macromodel 8.0). Moreover, these two rings **(52•52)Fe** and **(52•52)₂Fe₂** were detected directly in the gas phase by ESI-MS.

AFM images below the critical concentration (0.15 mM, DMSO) also confirm the existence of spherical structures **26z** with a diameter of 14.5 ± 3.0 nm. Beside the spherical structures the images also show individual polymer strands which can reach a length of up to 200 nm with a width of 13.4 ± 1.4 nm. In the AFM images the diameters of the found ring structures

and the width of the occurring polymers are larger than they are in reality due to the "tip broadening" effect. Additional recordings at a concentration of 0.33 mM ($\approx c_{\text{critical}}$, DMSO) show a connected network of flexible polymer strands, which reach a length of several hundred nanometers. Measurements above the critical concentration at 1 mM resulted in no meaningful pictures, because the carrier surface was coated too densely and compact with sample to recognize structures. The AFM images at the different concentrations do not correspond to the exact degree of polymerization, which is present in solution. The reason for this is that probably during the sample preparation a concentrated accumulation and formation of structures on the surface has taken place. Nevertheless, the images show that the degree of polymerization depends on the concentration of monomers, which is a typical behavior of supramolecular polymers - the higher the concentration of the monomers, the higher the degree of polymerization.

TEM images above the critical concentration at 1 mM (DMSO) also show linear polymer strands, which are about 1 nm thick and have a length of up to 20 nm.

In order to obtain information about the state of aggregation and behavior of the polymer **26** in polar solution, the native state of the polymer **26** was visualized at a concentration of 0.5 mM (water/DMSO = 95/5) with the help of cryogenic TEM. The images confirm the existence of individual semi-flexible polymer strands, which have a length of up to 100 nm with a diameter of 1-2 nm. An average minimum length of the strands of 34.1 ± 8.9 nm could be determined. The found polymer strands in the cryo-TEM images are probably molecular single strands due to the small dimensions. These dimensions also match well with the calculated dimensions of a molecular single-strand ($\varnothing \approx 1$ nm) and the results from the TEM images. From the obtained cryo-TEM data and the force field calculations, an average degree of polymerization of about 18 monomers and an average molecular weight of approximately 11800 g/mol was calculated. Capillary viscometry also demonstrated that the degree of polymerization is dependent on the temperature - the higher the temperature the shorter the chain length - which is also a typical behavior of supramolecular polymers.

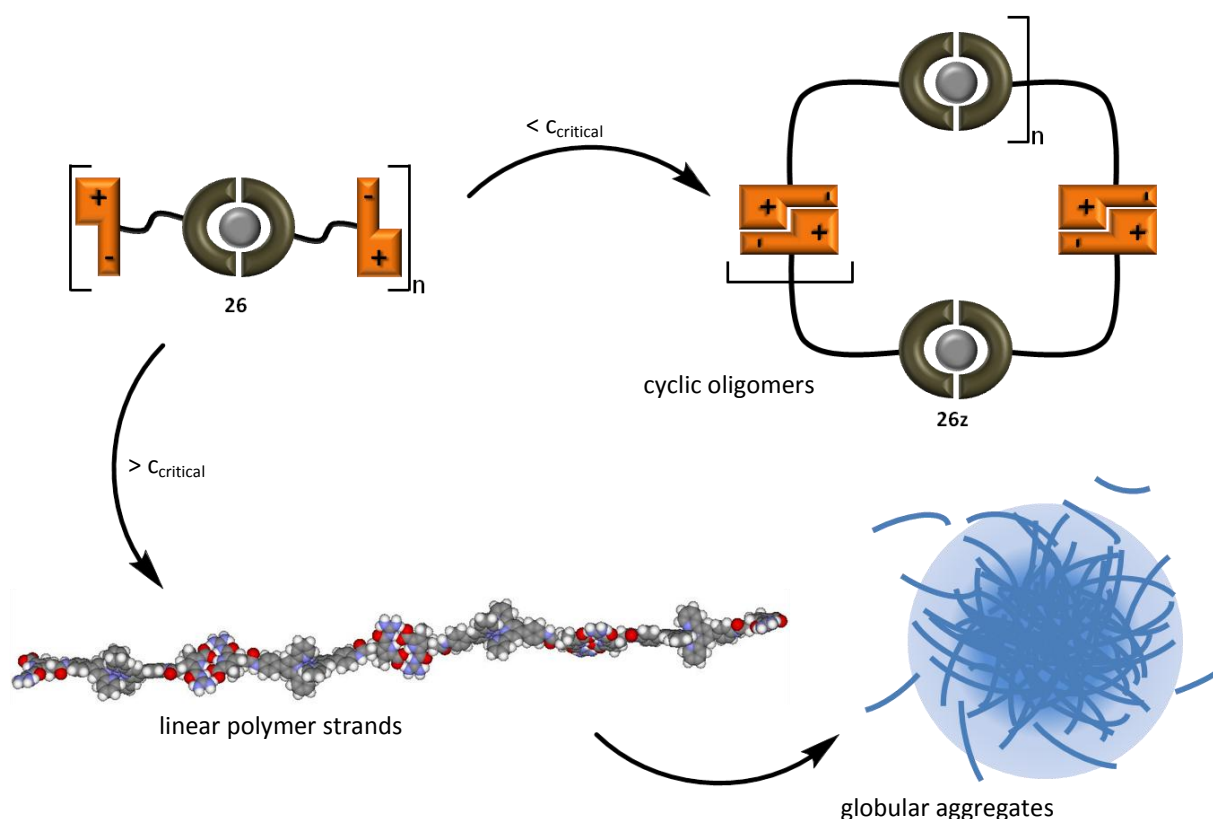


Fig. 6.5 Schematic illustration of the concentration-dependent self-organization of polymer **26**.

The cryo-TEM images furthermore showed that the single strands self-assemble nonspecifically into dense globular aggregates ($\varnothing = 200\text{--}600\text{ nm}$). These aggregates consist of a dense core with a high strand concentration. Towards the outer shell of the globular aggregates the strands are more loosely arranged and the local strand concentration is also lower. This globular assembly of the polymers can be explained by hydrophobic interactions between the strands. The simultaneous existence of large aggregates and smaller single strands was also confirmed by DLS measurements. These measurements showed, at a concentration of 6 mM (DMSO) signals, which correspond to a hydrodynamic radii of 25–34 nm and 230–240 nm. The signal that is assigned to the smaller radius would result from single polymer strands and the signal corresponding to the larger radius would result from the globular aggregates. SANS measurements (3.5 mM, DMSO) confirmed additionally the existence of globular aggregates, and provided information about their internal structure. The SANS data suggest an inhomogeneous structure of the aggregates, which can be well explained by a more compact and dense aggregation of polymer strands in the core and a

loose assembly of strands in the outer shell. This situation is consistent with the cryo-TEM images, in which accurately this aggregation state could be visualized.

Overall the goal to synthesize and analyse a prototype for a new class of linear metallo-supramolecular polymers, based on zwitterionic and metal-ligand binding interactions, was successfully managed.

6.2 BUILDING BLOCKS FOR A REVERSIBLE BRANCHED METALLO-SUPRAMOLECULAR POLYMER **33** WITH ORTHOGONAL BINDING SITES

The approach of the linear nanopolymer **26** has been extended to branched polymer structures. The goal was to synthesize a monomer with orthogonal binding sites, which should be able to form a stable branched polymer network in polar solvents. For this the ligand in the monomer had to be changed in the following way, that a 3:1 (ligand: metal) complexation became possible. For these purpose two different bipyridines **34** and **35** were tested as potential ligands. Their synthesis was successful and was closely based on literature known protocols.^[124,160-163]

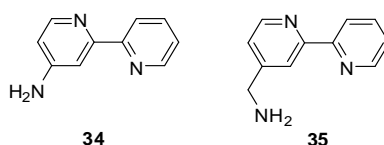


Fig. 6.6 The two ligands **34** and **35**.

Various attempts to synthesize the protected monomer **37** were however not successful. One reason for this could be the low reactivity of the heteroaromatic amine **34**. At this point, no further synthesis attempts were tested and further synthesis was concentrated on reactions with the primary amine **35**, which should have a higher reactivity compared to the heteroaromatic amine **34**. The synthesis of the protected monomer **38** and the subsequent complexation to coordination compound **61** were successful. The analytical data (MS, ¹H NMR, DOSY) of the iron-bipyridine complex **61** show that the desired 3:1 (ligand: metal) stoichiometry is present.

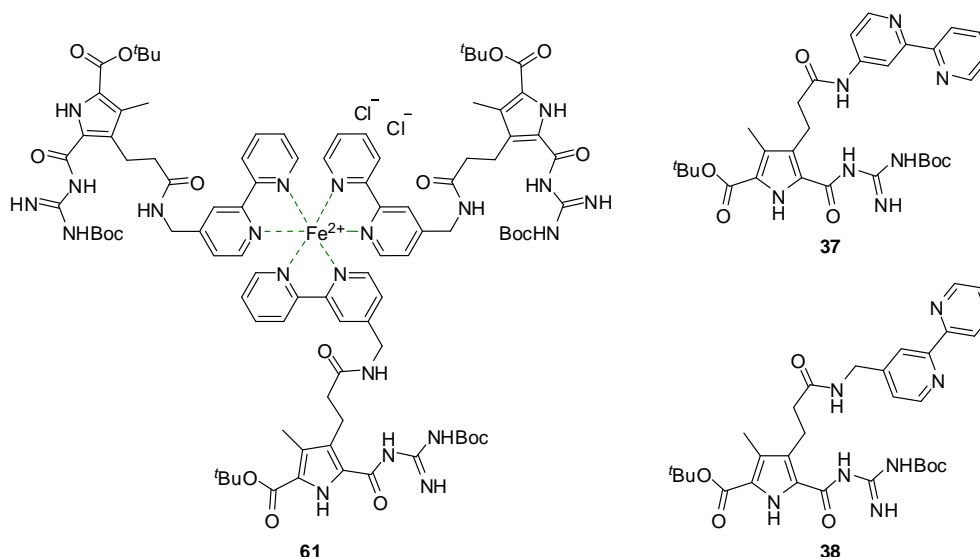


Fig. 6.7 The complex **61** and the two protected monomers **37** and **38**.

Finally the monomer **31** was synthesized successfully and it was possible to collect first information about its self-assembly process. It could be shown ($^1\text{H-NMR}$, DOSY,) that monomer **31** self-assembles at a pH of 5-7 into dimers **62•62**. After subsequent addition of iron(II)chloride to these dimers **62•62** a metal complexation took place and a stable molecular assembly **33** was built in DMSO. It has been shown by different analytical techniques (DOSY, MS, $^1\text{H-NMR}$, capillary viscometry) that there was a successful complexation. But it was not possible to determine the exact metal:ligand stoichiometry from the measured data. Nevertheless capillary viscometry demonstrated that a stable molecular assembly **33** was present in DMSO. In a further experiment details were collected that the metal coordination from compound **33** can be reversibly influenced by temperature.

The self-organization processes of monomer **31** and the aggregation behavior of polymer **33** should be further elucidated in future works, because the already collected data suggest an interesting structure (e.g. mixture of linear and branched polymer chains) and a reversible control of the polymerization by different stimuli (pH, chelating ligand, temperature).

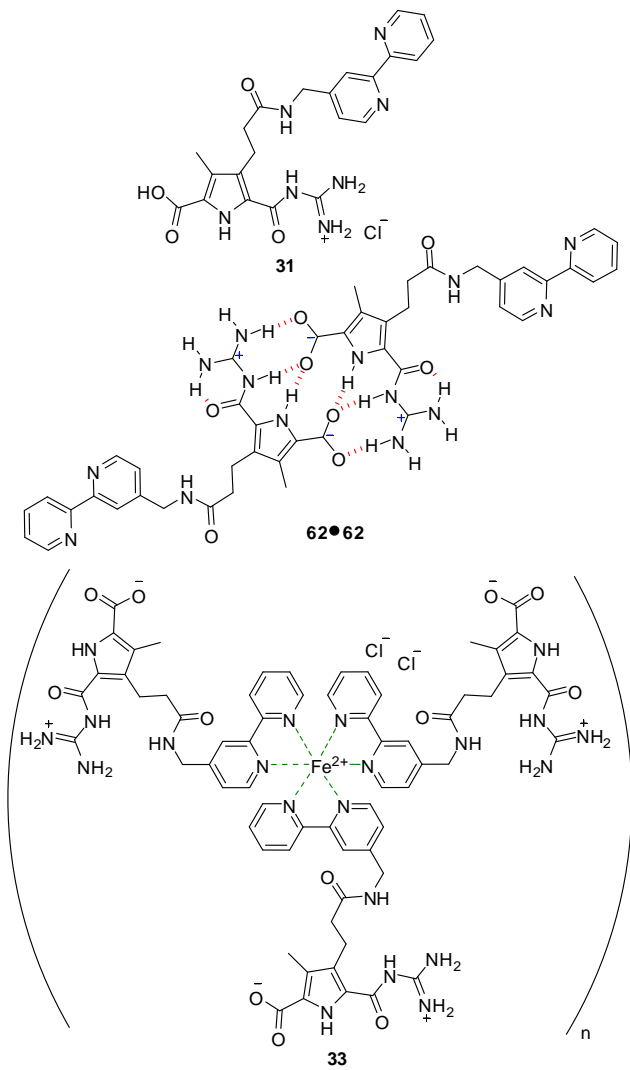


Fig. 6.8 Schematic illustration of the self-organization of heteroditopic monomer **31** by external stimuli (left). The monomer **31**, dimer **62•62** and polymer **33** (right).

6.3 BUILDING BLOCKS FOR SUPRAMOLECULAR NANOARCHITECTURES

The last project was to work out different concepts for new polymeric nanoarchitectures in polar solvents and to synthesize first building blocks. Promising synthetic routes could be pursued in future works.

6.3.1 Building Blocks for Y-shaped monomers

Building blocks for a new type of trifunctional monomer should be synthesized. The goal was to develop binding motifs that contain two metal coordination sites and one zwitterionic binding site, because the solubility in polar media should be increased through

both coordination interactions. As first building blocks two precursors **66** and **67** were successfully synthesized.

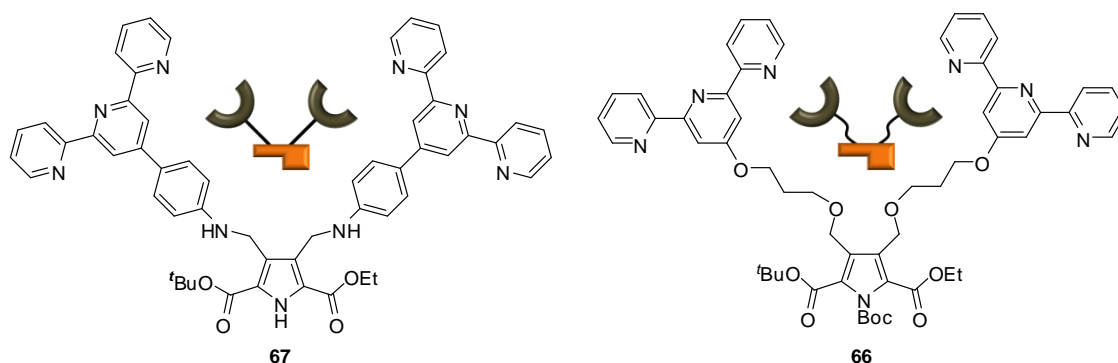


Fig. 6.9 The two Y-shaped precursors **66** and **67**.

They only differ in the linker between the terpyridine ligand and the attached zwitterionic binding site. After the addition of iron(II)chloride (DMSO) precursor **67** forms the coordination compound **68**. AFM images of this complex **68** show spherical structures ($\varnothing = 14.8 \pm 3.1$ nm), suggesting that there was no intramolecular complexation of the two ligands of precursor **67**.

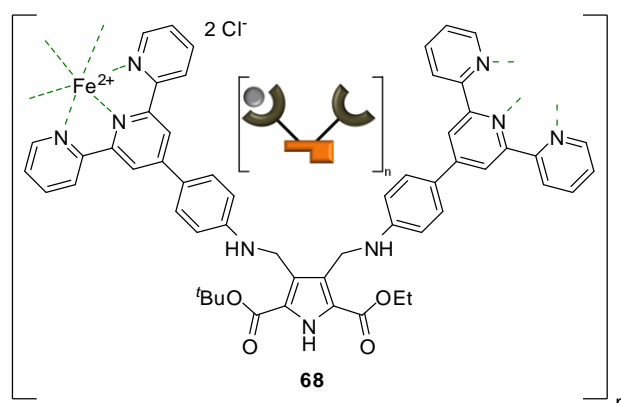


Fig.6.10 A Section of coordination compound **68**.

Both precursors **66** and **67** are potential building blocks, which could lead to polymeric structures with interesting architectures (e.g. honeycomb structure).

6.3.2 Building Blocks for heteroditopic monomers with oligophenylene and perylene chromophores

The idea was to incorporate chromophores in the molecular structure of the linear metallo-supramolecular polymer **26**. The goal was to synthesize building blocks for this purpose. For first approaches an oligophenylene **41** and a perylene building block **42** were chosen.

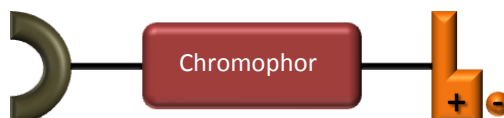


Fig. 6.11 Schematic illustration of a heteroditopic monomer with a chromophore

The synthesis of the literature known oligophenylene **41** failed in the last synthesis step, it was only possible to synthesize the dinitrooligophenylene **81**.^[168-171] The chosen reaction conditions (temperature, reaction time) for the reduction of compound **81** to diamine **41** were probably too harsh, because only decomposition- and side-products were isolated. The synthesis of dibromoperylene **88a**, which is a precursor of perylene **42**, could be reproduced successfully.^[172] Also was successfull the synthesis of precursor **84**.

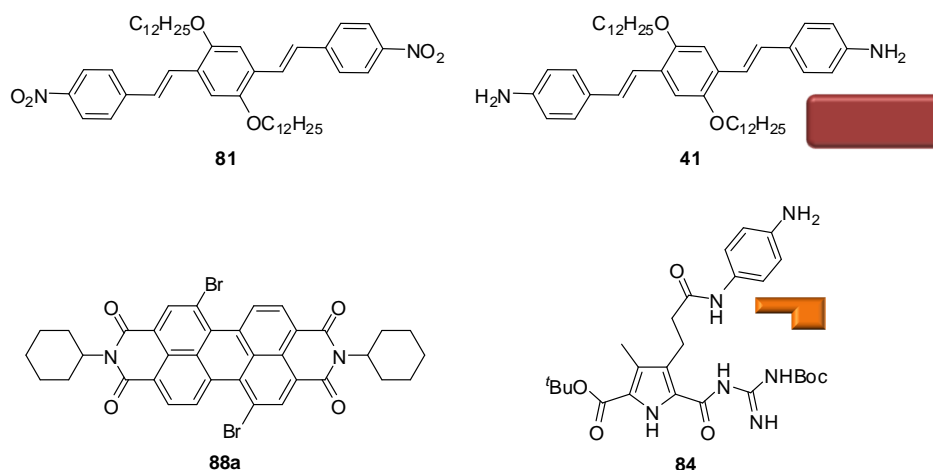


Fig. 6.12 The two oligophenylenes **41** and **81** as well as dibromoperylene **88a** and precursor **84**.

From the already synthesized building blocks it should be possible to create new functionalized monomers with chromophores in future works.

6.3.2 Building Blocks for heteroditopic monomers with catechol- and hydroxyquinoline ligands

The last project was a cooperation with the research group *Albrecht* (RWTH Aachen), in whose group a series of dimeric catechol and hydroxyquinoline ligands were developed.^[92,93,122,123] Goal of the cooperation was to link our zwitterion **1** with ligands developed in the research group of *Prof. Albrecht*. For this first test reactions should be carried out.

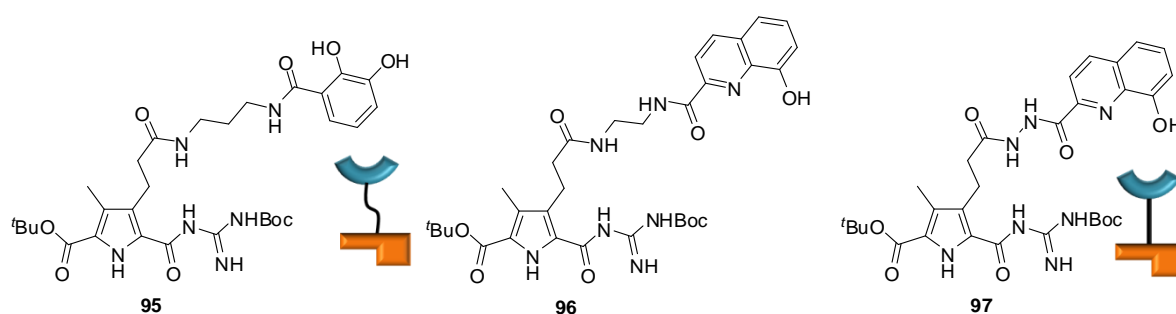


Fig. 6.13 The three protected monomers **95-96** with catechol and hydroxyquinoline ligands.

The synthesis of the three protected monomers **95-97** was successful. But until now it was not possible to isolate compound **95** free from impurities from the crude mixture. The two precursors **96** and **97** can be used for further reactions. The resulting monomers could form polymers with very interesting photophysical properties.

7. EXPERIMENTALTEIL

7.1 ALLGEMEINE ARBEITS- UND ANALYSEMETHODEN

Lösemittel und Chemikalien

Die Lösemittel wurden, sofern nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung oder Trocknung in der gelieferten Form verwendet. Lediglich die folgenden Lösemittel wurden vor Benutzung getrocknet und destilliert. Diethylether wurde durch Erhitzen unter Rückfluss über Natriumdraht bei Anwendung des Indikators Benzophenon getrocknet. Die Trocknung von *N,N*-Dimethylformamid und Dichlormethan erfolgte durch Destillation (bei DMF unter vermindertem Druck) über Calciumhydrid. Alle kommerziell (*Alfa Aesar, Merck, Strem, Acros Organics*) erworbenen Chemikalien wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Schutzgas

Als Schutzgas diente Stickstoff (99.996 %) der Firma Linde, das vor Gebrauch über Calciumchlorid oder Blaugel getrocknet wurde.

Vakuumpumpen

Geräte:

- *Vacubrand* Membranpumpen verschiedener Typen
- *Leybold* Ölpumpen verschiedener Typen

Gefriertrocknung

Gerät:

- *Christ*-Alpha 1-4 2D Plus

Dünnschichtchromatographie (DC)

Zur Reaktionskontrolle und zur Bestimmung des R_f -Wertes wurden folgende Fertigfolien verwendet:

- *Macherey-Nagel* POLYGRAM SIL G/UV₂₅₄ (40 × 80 mm Platten, 0.25 mm)

- *Macherey-Nagel* AluGRAM RP-18 W/UV₂₅₄ (20 × 20 cm Folien, 0.15 mm Schichtdicke)
- *Macherey-Nagel* POLYGRAM ALOX N/UV₂₅₄ (40 × 80 mm Platten, 0.25 mm)

Die verwendeten Laufmittelgemische sind in Volumenanteilen (v/v) angegeben und die Detektion fand mit Hilfe von UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$ und 366 nm) statt.

Säulenchromatographie

Die Flash-Chromatographie zur Reinigung der Substanzen wurde mit folgendem Material ausgeführt:

- *ICN Biomedicals GmbH* silica gel 60 (0.032-0.063 mm)
- *Macherey-Nagel* MN-Aluminiumoxid, basisch 90, Aktivitätsstufe 1

Die für die Chromatographie verwendeten Lösemittel sind in Volumenverhältnissen (v/v) angegeben. Das basische Aluminiumoxid wurde von der gekauften Aktivitätsstufe 1 durch 3 % Wasserzugabe auf Aktivitätsstufe 2 deaktiviert.^[173]

Präoperative „Medium Performance Liquid Chromatography“ (MPLC)

Gerät:

- *Isco, Inc.* Combi Flash

Säulen:

- *RediSep* C-18 reversed Phase 4.3 g
- *RediSep* Silicagel 40 g
- *RediSep Alumina, basic* 8 g

Lösemittelgemische sind in Volumenanteilen (v/v) angegeben.

Schmelzpunkte (Smp.)

Gerät:

- *Büchi* Schmelzpunktbestimmungsapparatur SMP-20 nach Dr. Tottoli
- Kofler Mikroskop-Heiztisch (Reichert Thermovar)

Die Schmelzpunkte wurden in offenen Glaskapillaren bestimmt und sind unkorrigiert.

Massenspektrometrie (MS bzw. HR-MS)

Geräte:

- Elektronenionisation (EI): *Finnigan* MAT 8200 oder MAT 90
- Elektrospray-Ionisation (ESI): *Bruker Daltonics* microTOF™ Focus
- Elektrospray-Ionisation (ESI): *Bruker* BioTOF III

Die angegebenen relativen Intensitäten beziehen sich auf den Basispeak.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Gerät:

- *Bruker* Avance 400 FT-NMR Spektrometer (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz)
- *Bruker* DRX 500 FT-NMR Spektrometer (^1H : 500 MHz, ^{13}C : 125 MHz)
- *Bruker* DMX 600 FT-NMR Spektrometer (^1H : 600 MHz, ^{13}C : 150 MHz)

Die Spektren wurden alle bei Raumtemperatur aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in parts per million [ppm], die sich auf die δ -Skala beziehen, angegeben, wobei die jeweils angegebenen deuterierten Lösemittel als interner Standard dienten (^1H : DMSO- d_6 , δ = 2.50; ^{13}C : DMSO- d_6 , δ = 39.52; ^1H : CDCl_3 , δ = 7.26; ^{13}C : CDCl_3 , δ = 77.16). Die Kopplungskonstanten sind in Hertz [Hz] angegeben. Die Aufspaltungen der einzelnen Resonanzsignale sind wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, qn = Quintett und m = Multiplett. Die Interpretation der Spektren erfolgte nach erster Ordnung, wobei die Zuordnung der einzelnen Signale, soweit wie möglich mit Hilfe von Literaturrecherchen und Inkrementberechnungen erfolgte.^[174]

FT-Infrarot Spektroskopie (FT-IR)

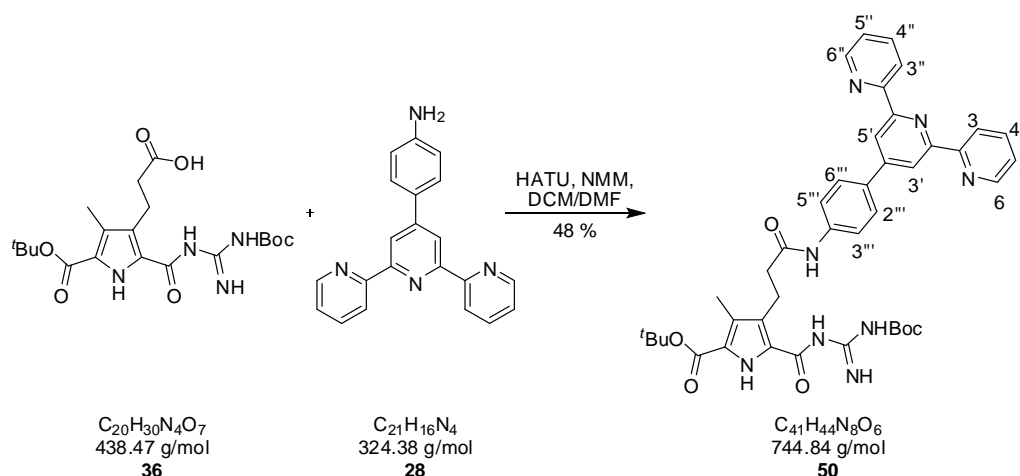
Geräte:

- *Jasco* FT-IR 410 Spektrometer
- *Jasco* FT-IR 430 Spektrometer

Die Lagen der Banden sind in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] angegeben, wobei die jeweiligen Bandenintensitäten wie folgt abgekürzt sind: s = stark, m = mittel und w = schwach. Die Messungen erfolgten mittels KBr-Presslingen oder ATR-Sonde.

7.2 DIE DARSTELLUNG DES LINEAREN METALLO-SUPRAMOLEKULAREN POLYMERS 26

7.2.1 Die Darstellung des geschützten Terpyridin Monomers 50



Die Carbonsäure **36** (120 mg, 0.27 mmol, 1 Äq.), HATU (125 mg, 0.33 mmol, 1.2 Äq.) und NMM (0.5 mL) wurden in DCM/DMF ($V_1:V_2 = 7:1$, 8 mL) gelöst und bei Raumtemperatur zwei Stunden gerührt um den Aktivester zu generieren. Das Amin **28** (107 mg, 0.33 mmol, 1.2 Äq.) wurde zugegeben und die Lösung für weitere 62 Stunden gerührt. Anschließend wurde DCM unter vermindertem Druck entfernt und Wasser (10 mL) auf die verbleibende Lösung gegossen. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und solange mit Methanol (ca. 30 mL) gewaschen bis ein farbloser Feststoff erhalten wurde. Nach anschließender Gefriertrocknung wurde das Produkt **50** (99.0 mg, 0.13 mmol, 48 %) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f 0.61 (Al₂O₃ bas., Chloroform/Essigester = 1/1).

Smp. 176 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 1.49 (s, 9H, ^tBu), 1.53 (s, 9H, ^tBu), 2.21 (s, 3H, Pyrrol-CH₃), 2.57 (t, ³J = 7.67 Hz, 2H, CH₂), 3.08 (t, ³J = 7.67 Hz, 2H, CH₂), 7.52 (ddd, ³J = 7.46 Hz, ³J = 4.74 Hz, ⁴J = 1.21 Hz, 2H, H⁵, H^{5''}), 7.82 (d, ³J = 8.58 Hz, 2H, H^{3'''}, H^{5'''}), 7.89 (d, ³J = 8.78 Hz, 2H, H^{2'''}, H^{6'''}), 8.03 (td, ³J = 7.77 Hz, ⁴J = 1.82 Hz, 2H, H⁴, H^{4''}), 8.46 (s, 1H, NH), 8.66 (dt, ³J = 7.98 Hz, 2H, H³, H^{3''}), 8.69 (s, 2H, H^{3'}, H^{5'}), 8.76 (ddd, ³J = 4.74 Hz, ⁴J = 1.72 Hz, ⁵J = 0.91 Hz, 2H,

$H^6, H^{6''}$), 9.47 (bs, 1H, Boc-NH), 10.08 (s, 1H, Phenyl-NH), 10.17 (s, 1H, Pyrrol-CO-NH), 10.61 (s, 1H, Pyrrol-NH).

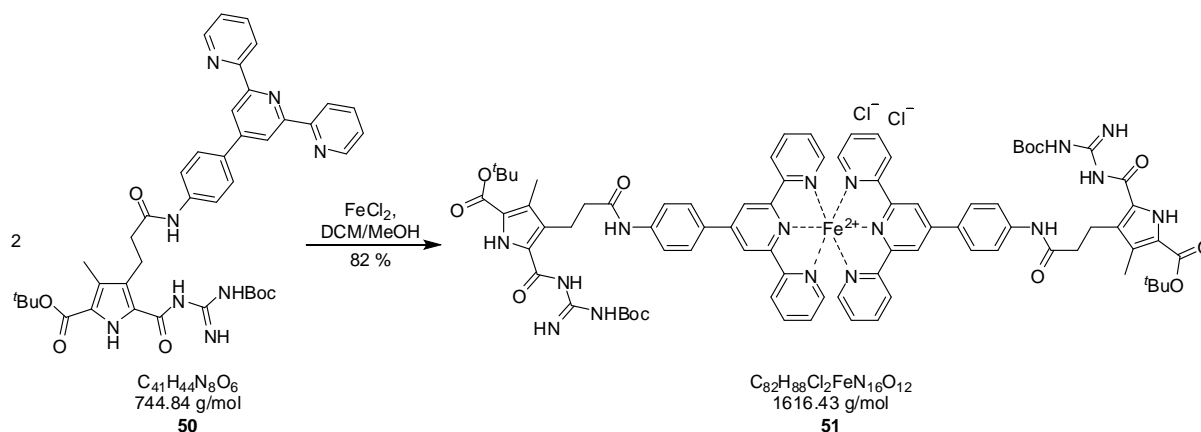
^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ = 9.93 (CH_3), 20.3 (CH_2), 27.7 (3C, CH_3 , $t\text{Bu}$), 28.0 (3C, CH_3 , $t\text{Bu}$), 37.6 (CH_2), 80.7 (C_q , $t\text{Bu}$), 82.3 (C_q , $t\text{Bu}$), 117.4 (2C, $\text{C}^{3'}$, $\text{C}^{5'}$), 119.6 (2C, $\text{C}^{3''}$, $\text{C}^{5''}$), 120.4 (C_q , Pyrrol), 120.9 (2C, C^3 , $\text{C}^{3''}$), 124.5 (2C, C^5 , $\text{C}^{5''}$), 125.4 (C_q , Pyrrol), 127.3 (2C, $\text{C}^{2''}$, $\text{C}^{6''}$), 127.8 (C_q , Pyrrol), 128.8 (C_q , Pyrrol), 131.6 (C_q , p -Phenyl-Terpyridin), 137.5 (2C, C^4 , $\text{C}^{4''}$), 140.6 (C_q , p -Phenyl-Terpyridin), 149.0 (C_q , p -Phenyl-Terpyridin), 149.4 (2C, C^6 , $\text{C}^{6''}$), 153.1 (CO/CNH), 155.0 (2C, C^2 , $\text{C}^{2''}$ / C^2 , $\text{C}^{6'}$), 155.6 (2C, C^2 , $\text{C}^{2''}$ / C^2 , C^6), 157.7 (CO/CNH), 160.2 (CO/CNH), 170.7 (CO/CNH), 171.4 (CO/CNH).

MS (pos. ESI): m/z (%) = 745.34 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1489.67 (18) $[2\text{M}+\text{H}]^+$.

HR-MS (pos. ESI): m/z = 745.34582 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (berechnet für $\text{C}_{41}\text{H}_{45}\text{N}_8\text{O}_6+\text{H}^+$: 745.34566).

FT-IR $\tilde{\nu}$ (ATR) $[\text{cm}^{-1}]$ = 3467 (w), 3383 (w), 1707 (m), 1626 (s), 1540 (s), 1303 (s), 1247 (vs), 1144 (s), 837 (m), 790 (vs), 740 (m).

7.2.2 Die Darstellung des geschützten Terpyridin Eisen Komplexes 51



Zu einer Lösung des geschützten Monomers **50** (25.0 mg, 33.5 μmol , 1 Äq.) in DCM wurde Eisen(II)chlorid (2.12 mg, 16.6 μmol , 0.5 Äq.) gelöst in Methanol (2 mL) gegeben. Die farblose Lösung verfärbte sich sofort dunkel blau-violett und wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde DCM unter vermindertem Druck entfernt,

Diethylether (35 mL) auf die verbleibende methanolische Lösung gegossen und die entstandene Suspension bei 0 °C für eine Stunde unter Eisbadkühlung gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether (10 mL) gewaschen und gefriergetrocknet. Der Komplex **51** (22.1 mg, 13.7 µmol (2:1 Komplex), 82 %) wurde als fluffiger violetter Feststoff erhalten.

R_f 0.27 (RP-18, Methanol).

Smp. >250 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 1.51 (s, 18H, ^tBu), 1.56 (s, 18H, ^tBu), 2.26 (s, 6H, Pyrrol-CH₃), 2.67 (s, 4H, CH₂), 3.13 (s, 4H, CH₂), 7.18 (t, ³J = 5.85 Hz, 4H, H⁵, H^{5''}), 7.27 (d, ³J = 5.24 Hz, 4H, H⁶, H^{6''}), 8.01-8.05 (m, 8H, H⁴, H^{4''}/H^{3'''}, H^{5'''}), 8.50 (s, 2H, NH), 8.56 (d, ³J = 8.07 Hz, 4H, H^{2'''}, H^{6'''}) 9.08 (d, ³J = 7.67 Hz, 4H, H³, H^{3''}), 9.50 (s, 2H, Boc-NH), 9.67 (s, 4H, H^{3'}, H^{5'}), 10.19 (s, 2H, Pyrrol-CO-NH), 10.44 (s, 2H, Phenyl-NH), 10.67 (s, 2H, Pyrrol-NH).

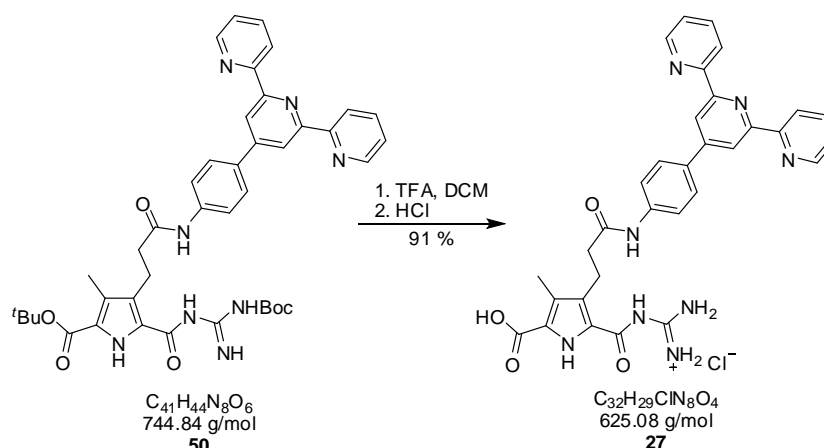
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 9.95 (2C, CH₃), 20.1 (2C, CH₂), 27.7 (6C, CH₃, ^tBu), 28.0 (6C, CH₃, ^tBu), 37.5 (2C, CH₂), 80.7 (2C, C_q, ^tBu), 82.4 (2C, C_q, ^tBu), 119.3 (4C, C^{3'''}, C^{5'''}), 120.3 (4C, C^{3'}, C^{5'}), 120.4 (C_q, Pyrrol), 124.0 (4C, C³, C^{3''}), 125.4 (C_q, Pyrrol), 127.5 (4C, C⁵, C^{5''}), 127.8 (2C, C_q, Pyrrol), 128.4 (4C, C^{2'''}, C^{6'''}), 128.7 (2C, C_q, Pyrrol), 129.8 (2C, C_q, *p*-Phenyl-Terpyridin), 138.6 (4C, C⁴, C^{4''}), 141.8 (2C, C_q, *p*-Phenyl-Terpyridin), 148.5 (2C, C_q, *p*-Phenyl-Terpyridin), 152.8 (4C, C⁶, C^{6''}), 153.1 (2C, CO/CNH) 157.8 (CO/CNH), 158.0 (4C, C², C^{2''}/C^{2'}, C^{6'}), 159.7 (4C, C², C^{2''}/C^{2'}, C^{6'}), 160.2 (2C, CO/CNH), 170.7 (2C, CO/CNH), 171.7 (2C, CO/CNH).

MS (pos. ESI): *m/z* (%) = 772.30 (37) [M-2Cl]²⁺.

HR-MS (pos. ESI): *m/z* = 772.30415 [M-2Cl]²⁺ (berechnet für C₈₂H₈₈FeN₁₆O₁₂²⁺: 772.30530).

FT-IR $\tilde{\nu}$ (ATR) [cm⁻¹] = 1678 (w), 1592 (w), 1524 (m), 1285 (m), 1240 (s), 1142 (vs), 836 (s), 784 (m), 752 (vs).

7.2.3 Die Darstellung des Terpyridin Monomers 27



Die geschützte Verbindung **50** (80.0 mg, 0.11 mmol) wurde in DCM (2 mL) gelöst, mit TFA (2 mL) versetzt und bei Raumtemperatur für zwei Wochen gerührt. Das Lösemittel und TFA wurden unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde das verbleibende hochviskose Öl mit 1 M Salzsäure (10 mL) versetzt und gefriergetrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde in Wasser (5 mL) suspendiert und abzentrifugiert. Nach nochmaliger Gefrier Trocknung wurde das Monomer **27** (61.0 mg, 0.10 mmol, 91 %) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f 0.62 (RP-18, Methanol+0.1 % TFA).

Smp. >220 °C.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 2.26 (s, 3H, Pyrrol-CH₃), 2.59 (t, ³J = 7.62 Hz, 2H, CH₂), 3.06 (t, ³J = 7.65 Hz, 2H, CH₂), 7.68 (t, ³J = 6.13 Hz, 2H, H⁵, H^{5''}), 7.82 (d, ³J = 8.64 Hz, 2H, H^{3'''}, H^{5'''}), 7.97 (d, ³J = 8.63 Hz, 2H, H^{2'''}, H^{6'''}), 8.22 (t, ³J = 7.57 Hz, 2H, H⁴, H^{4''}), 8.41 (bs, 4H, NH₂), 8.79 (s, 2H, H^{3'}, H^{5'}), 8.82-8.86 (m, 4H, H⁶, H^{6''}/H³, H^{3''}), 10.19 (s, 1H, Phenyl-NH), 11.96 (s, 1H, Pyrrol-NH/Pyrrol-CO-NH), 12.02 (s, 1H, Pyrrol-NH/Pyrrol-CO-NH), 13.02 (s, 1H, COOH).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 9.51 (CH₃), 20.2 (CH₂), 36.6 (CH₂), 118.4 (2C, C^{3'}, C^{5'}), 119.5 (2C, C^{3'''}, C^{5'''}), 121.6 (C_q, Pyrrol), 122.0 (2C, C³, C^{3''}), 123.7 (C_q, Pyrrol), 125.3 (2C, C⁵, C^{5''}), 125.9 (C_q, Pyrrol), 127.6 (2C, C^{2'''}, C^{6'''}), 131.0 (C_q, Pyrrol),

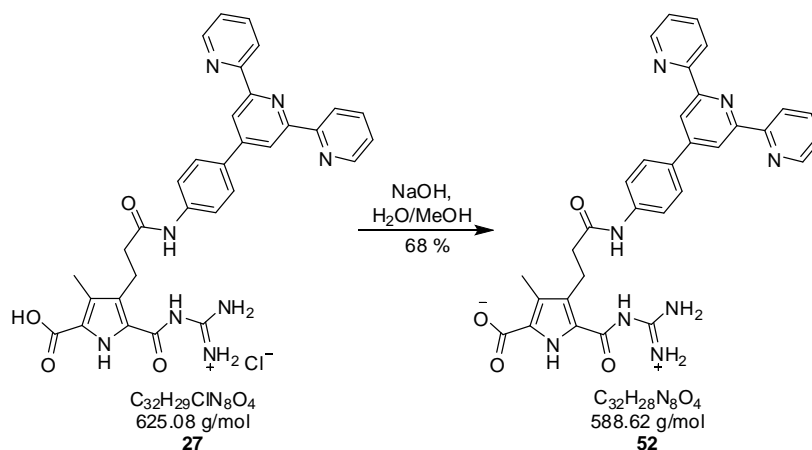
132.9 (C_q , *p*-Phenyl-Terpyridin), 139.6 (2C, C^4 , $C^{4''}$), 140.9 (C_q , *p*-Phenyl-Terpyridin), 147.9 (2C, C^6 , $C^{6''}$), 149.5 (C_q , *p*-Phenyl-Terpyridin), 153.2 (CO/CNH), 153.9 (CO/CNH), 155.1 (2C, C^2 , $C^{2''}/C^{2'}$, $C^{6'}$), 159.8 (2C, C^2 , $C^{2''}/C^{2'}$, $C^{6'}$), 161.8 (CO/CNH), 170.9 (CO/CNH).

MS (pos. ESI): m/z (%) = 589.23 (100) $[M-Cl]^+$.

HR-MS (pos. ESI): m/z = 589.2310 $[M-Cl]^+$ (berechnet für $C_{32}H_{29}N_8O_4^+$: 589.23063).

FT-IR $\tilde{\nu}$ (ATR) $[cm^{-1}]$ = 1663 (w), 1592 (s), 1523 (s), 1334 (vs), 1270 (m), 1174 (w), 1093 (w), 782 (vs), 621 (vs).

7.2.4 Die Darstellung des Terpyridin Zwitterions 52



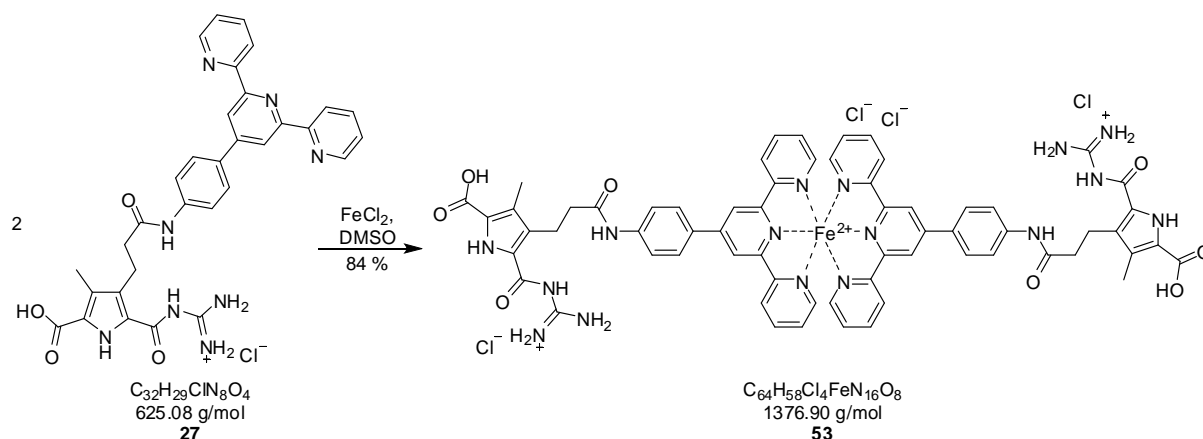
Das Monomer **27** (130 mg, 0.19 mmol) wurde in Wasser/Methanol ($V_1:V_2 = 1:1$, 30 mL) fein suspendiert und der pH-Wert langsam durch Zugabe von Natronlauge (0.1 M) auf pH = 6.3 eingestellt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser (20 mL) gewaschen. Anschließend wurde das Rohprodukt aus Methanol/DMSO ($V_1:V_2 = 55:5$, 60 mL) umkristallisiert und gefriergetrocknet. Das Zwitterion **52** (74.0 mg, 0.13 mmol, 68 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

R_f 0.62 (RP-18, Methanol+0.1 % TFA).

Smp. >250 °C.

¹H-NMR	(600 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ = 2.28 (s, 3H, Pyrrol-CH ₃), 2.57 (t, ³ <i>J</i> = 7.77 Hz, 2H, CH ₂), 3.09 (t, ³ <i>J</i> = 7.57 Hz, 2H, CH ₂), 7.53 (ddd, ³ <i>J</i> = 7.47 Hz, ³ <i>J</i> = 5.95 Hz, ⁴ <i>J</i> = 1.11 Hz, 2H, H ⁵ , H ^{5''}), 7.85 (d, ³ <i>J</i> = 8.48 Hz, 2H, H ^{3'''} , H ^{5'''}), 7.90 (d, ³ <i>J</i> = 8.67 Hz, 2H, H ^{2'''} , H ^{6'''}), 7.95 (s, 2H, NH), 8.03 (td, ³ <i>J</i> = 7.77 Hz, ⁴ <i>J</i> = 1.81 Hz, 2H, H ⁴ , H ^{4''}), 8.67 (d, ³ <i>J</i> = 7.97 Hz, 2H, H ³ , H ^{3''}), 8.70 (s, 2H, H ^{3'} , H ^{5'}), 8.76 (d, ³ <i>J</i> = 4.74 Hz, 2H, H ⁶ , H ^{6''}), 10.05 (s, 1H, Phenyl-NH), 10.14 (bs, 2H, NH), 12.71 (s, 1H, Pyrrol-NH), 14.67 (s, 1H, Pyrrol-CO-NH).
¹³C-NMR	(125 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ = 9.29 (CH ₃), 20.1 (CH ₂), 36.8 (CH ₂), 117.3 (2C, C ^{3'} , C ^{5'}), 119.3 (2C, C ^{3'''} , C ^{5'''}), 118.8 (Pyrrol-C _q), 120.9 (2C, C ³ , C ^{3''}), 124.5 (2C, C ⁵ , C ^{5''}), 127.4 (2C, C ^{2'''} , C ^{6'''}), 129.3 (Pyrrol-C _q), 131.6 (<i>p</i> -Phenyl-Terpyridin), 137.2 (2C, C ⁴ , C ^{4''}), 140.6 (C _q , <i>p</i> -Phenyl-Terpyridin), 149.0 (C _q , <i>p</i> -Phenyl-Terpyridin), 149.3 (2C, C ⁶ , C ^{6''}), 155.0 (2C, C ² , C ^{2''} /C ^{2'} , C ^{6'}), 155.6 (2C, C ² , C ^{2''} /C ^{2'} , C ⁶), 157.8 (CO/CNH), 161.1 (CO/CNH), 171.1 (CO/CNH).
MS	(pos. ESI): <i>m/z</i> (%) = 589.24 (100) [M+H] ⁺ .
HR-MS	(pos. ESI): <i>m/z</i> = 589.24492 [M+H] ⁺ (berechnet für C ₃₂ H ₂₉ N ₈ O ₄ ⁺ : 589.23063).
FT-IR	$\tilde{\nu}$ (ATR) [cm ⁻¹] = 3855 (w), 1656 (m), 1585 (m), 1519 (m), 1442 (w), 1336 (vs), 1275 (s), 790 (s).

7.2.5 Die Darstellung des protonierten Terpyridin Eisen Komplexes 53



Das Monomer **27** (47.3 mg, 75.7 μmol , 1 Äq.) wurde in DMSO (5 mL) gelöst und anschließend Eisen(II)chlorid (5.76 mg, 45.4 μmol , 0.6 Äq.) gelöst in DMSO (0.5 mL) zugegeben. Die zuvor farblose Lösung wurde sofort blau-violett und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde gefriergetrocknet, in Wasser (3 mL) suspendiert und abzentrifugiert. Nach nochmaliger Gefrier Trocknung wurde der Komplex **53** (44.0 mg, 31.9 μmol (2:1 Komplex), 84 %) als violett metallisch schimmernder Feststoff erhalten.

R_f 0.24 (RP-18, Methanol+2 % TFA).

Smp. >220 °C.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 2.30 (s, 6H, Pyrrol-CH₃), 2.66 (s, 4H, CH₂), 3.12 (s, 4H, CH₂), 7.18 (t, ³*J* = 6.15 Hz, 4H, H⁵, H^{5''}), 7.27 (d, ³*J* = 5.62 Hz, 4H, H⁶, H^{6''}), 8.01-8.04 (m, 8H, H⁴, H^{4''}/H^{3'''}, H^{5'''}), 8.38 (bs, 4H, NH), 8.56 (d, ³*J* = 8.55 Hz, 4H, H^{2'''}, H^{6'''}), 8.60 (bs, 4H, NH), 9.09 (d, ³*J* = 7.98 Hz, 4H, H³, H^{3''}), 9.67 (s, 4H, H^{3'}, H^{5'}), 10.44 (s, 2H, Phenyl-NH), 12.01 (s, 2H, Pyrrol-NH s), 12.16 (s, 2H, Pyrrol-CO-NH), 13.15 (s, 2H, Pyrrol-COOH).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 9.53 (2C, CH₃), 20.0 (2C, CH₂), 36.8 (2C, CH₂), 119.3 (4C, C^{3'''}, C^{5'''}), 120.3 (4C, C^{3'}, C^{5'}), 121.7 (C_q, Pyrrol), 123.7 (C_q, Pyrrol), 126.0 (2C, C_q, Pyrrol), 124.0 (4C, C³, C^{3''}), 127.5 (4C, C⁵, C^{5''}), 128.4 (4C, C^{2'''}, C^{6'''}), 129.9 (2C, C_q, *p*-Phenyl Terpyridin), 132.9 (2C, C_q, Pyrrol), 138.6 (4C, C⁴, C^{4''}),

141.7 (2C, C_q, *p*-Phenyl Terpyridin), 148.5 (2C, C_q, *p*-Phenyl Terpyridin), 152.7 (4C, C⁶, C^{6''}), 155.3 (CO/CNH), 158.0 (4C, C², C^{2''}/C^{2'}, C^{6'}), 159.8 (4C, C², C^{2''}/C^{2'}, C^{6'}), 159.9 (2C, CO/CNH), 161.8 (2C, CO/CNH), 171.2 (2C, CO/CNH).

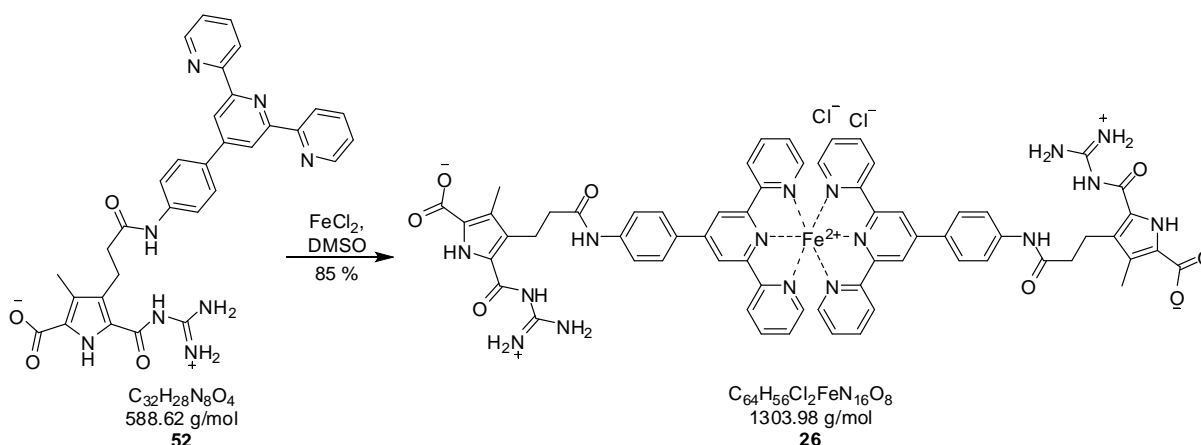
MS (pos. ESI): m/z (%) = 616.19 (100) [M-2HCl-2Cl]²⁺.

HR-MS (pos. ESI): m/z = 616.1952 [M-2HCl-2Cl]²⁺ (berechnet für C₆₄H₅₆FeN₁₆O₈²⁺: 616.19027).

FT-IR $\tilde{\nu}$ (ATR) [cm⁻¹] = 1697 (m), 1592 (m), 1525 (m), 1410 (w), 1328 (w), 1264 (s), 1193 (w), 836 (w), 788 (s), 754 (s).

7.2.6 Die Darstellung des Polymers 26

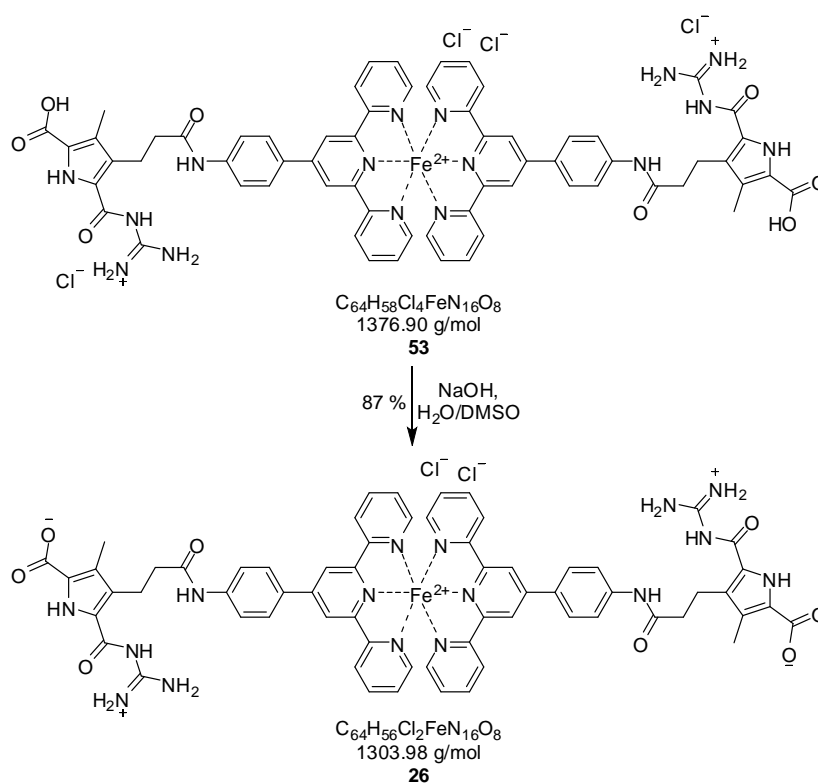
Darstellung des Polymers 26 ausgehend vom Zwitterion 52



Das Zwitterion **52** (16.0 mg, 27.2 μ mol, 1 Äq.) wurde in DMSO (20 mL) gelöst und anschließend eine Eisen(II)chloridlösung (Eisen(II)chlorid (2.06 mg, 16.3 μ mol, 0.6 Äq.) in DMSO (0.5 mL)) zugegeben. Die zuvor farblose Lösung wurde nach der Eisenzugabe sofort blau-violett und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde gefriergetrocknet, in Wasser (10 mL) suspendiert und abzentrifugiert. Nach nochmaliger Gefrier Trocknung wurde das Polymer **26** (15.0 mg, 23.1 μ mol (2:1 Komplex), 85 %) als fluffiger violetter Feststoff erhalten.

R_f	0.24 (RP-18, Methanol+2 % TFA).
Smp.	>250 °C.
¹H-NMR	(600 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ = 2.33 (s, 3H, Pyrrol-CH ₃), 2.66 (s, 2H, Pyrrol-CH ₂ -CH ₂), 3.15 (s, 2H, Pyrrol-CH ₂ -CH ₂), 7.18 (s, 2H, H ⁵ , H ^{5'}), 7.27 (s, 2H, H ⁶ , H ^{6'}), 8.14 (s, 4H, H ⁴ , H ^{4''} /H ^{3'''} , H ^{5'''}), 8.24 (s, 2H, NH ₂), 8.56 (s, 2H, H ^{2'''} , H ^{6'''}), 9.08 (d, 2H, H ³ , H ^{3''}), 9.66 (s, 2H, H ^{3'} , H ^{5'}), 10.14 (bs, 2H, NH), 10.37 (s, 1H, Phenyl-NH), 12.74 (s, 1H, Pyrrol-NH), 14.70 (s, 1H, Pyrrol-CO-NH).
¹³C-NMR	(175 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ = 9.31 (2C, CH ₃), 20.8 (2C, CH ₂), 36.8 (2C, CH ₂), 118.8 (C _q , Pyrrol), 119.3 (4C, C ^{3'''} , C ^{5'''}), 120.3 (4C, C ^{3'} , C ^{5'}), 122.9 (C _q , Pyrrol), 123.9 (4C, C ³ , C ^{3''}), 127.5 (4C, C ⁵ , C ^{5''}), 128.4 (4C, C ^{2'''} , C ^{6'''}), 129.3 (C _q , Pyrrol), 129.9 (2C, C _q , <i>p</i> -Phenyl Terpyridin), 133.7 (2C, C _q , Pyrrol), 138.6 (4C, C ⁴ , C ^{4''}), 141.7 (2C, C _q , <i>p</i> -Phenyl Terpyridin), 148.5 (2C, C _q , <i>p</i> -Phenyl Terpyridin), 152.7 (4C, C ⁶ , C ^{6''}), 156.7 (CO/CNH), 157.9 (4C, C ² , C ^{2''} /C ^{2'} , C ^{6'}), 159.8 (4C, C ² , C ^{2''} /C ^{2'} , C ^{6'}), 161.1 (2C, CO/CNH), 166.5 (2C, CO/CNH), 171.4 (2C, CO/CNH).
MS	(pos. ESI): <i>m/z</i> (%) = 616.19 (100) [M-2Cl] ²⁺ .
HR-MS	(pos. ESI): <i>m/z</i> = 616.19212 [M-2Cl] ²⁺ (berechnet für C ₆₄ H ₅₆ FeN ₁₆ O ₈ ²⁺ : 616.19028).
FT-IR	$\tilde{\nu}$ (ATR) [cm ⁻¹] = 2253 (w), 2126 (w), 1702 (w), 1626 (w), 1542 (w), 1404 (w), 1015 (m), 932 (vs), 829 (m).

Darstellung des Polymers 26 ausgehend vom Komplex 53

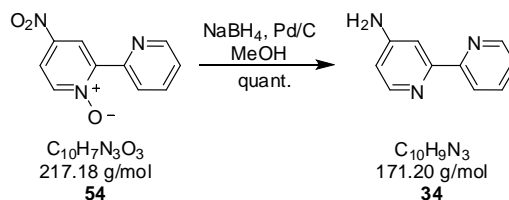


Der Komplex **53** (80.0 mg, 62.7 μmol) wurde in Wasser/DMSO ($V_1:V_2 = 20:1$, 21 mL) gelöst und der pH-Wert langsam durch Zugabe von Natronlauge (0.1 M) auf pH = 6.3 eingestellt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser (5 mL) gewaschen und gefriergetrocknet. Das Polymer **26** (71.0 mg, 54.4 μmol , 87 %) wurde als fluffiger violetter Feststoff erhalten.

Charakterisierung siehe Kapitel 7.2.6

7.3 DIE DARSTELLUNG UND DARSTELLUNGSVERSUCHE DER VERZWEIGTEN METALLO-SUPRAMOLEKULAREN POLYMERE **32** UND **33**

7.3.1 Die Darstellung des Bipyridinamins **34**^[124]



Das 4-Nitro-Bipyridin **54** (137 mg, 0.63 mmol, 1 Äq..) und 10 %ige Pd/C (13.7 mg) wurden unter Schutzgasatmosphäre und Lichtausschluss in Methanol (20 mL) suspendiert. Es wurde Natriumborhydrid (293 mg, 7.75 mmol, 12 Äq..) zugegeben und 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Katalysator über Celite abfiltriert und mit Methanol (150 mL) und Diethylether (50 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit und der erhaltene Feststoff gefriergetrocknet. Das Produkt **34** wurde als gelber Feststoff erhalten (107 mg, 0.63 mmol, quant.) und unter Schutzgas sowie Lichtausschluss im Kühlschrank aufbewahrt.

R_f 0.63 (SiO₂, Essigester/Hexan/Methanol/NEt₃ = 5/5/1/1).

Smp. 120°C.

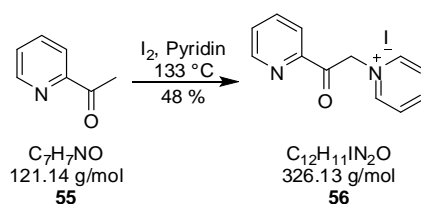
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 6.21 (s, 2H, NH), 6.50 (d, ³J = 8.59 Hz, 1H, CH_{Pyridin}), 7.37 (t, ³J = 5.05 Hz, 1H, CH_{Pyridin}), 7.60 (d, ⁴J = 2.15 Hz, 1H, CH_{Pyridin}), 7.86 (t, ³J = 8.72 Hz, 1H, CH_{Pyridin}), 8.07 (d, ³J = 5.56 Hz, 1H, CH_{Pyridin}), 8.21 (d, ³J = 8.21 Hz, 1H, CH_{Pyridin}), 8.60 (d, ⁴J = 4.55 Hz, 1H, CH_{Pyridin}).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 171.1 (100) [M]⁺.

FT-IR $\tilde{\nu}$ (KBr-Pellet) [cm⁻¹]. = 3386 (br), 1639 (s), 1495 (w), 1438 (m), 1012 (m), 791 (m), 619 (w).

7.3.2 Die Darstellung des 4-Aminomethylbipyridins 35

Darstellung von 1-(2-Oxo-2-(pyridin-2-yl)ethyl)pyridiniumiodid **56**^[124,162,163]



Es wurde Iod (20.9 g, 82.8 mmol, 1 Äq.) in Pyridin (75 mL) suspendiert, und anschließend langsam Acetylpyridin **55** (9.25 mL, 10.0 g, 82.5 mmol, 1 Äq.) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde fünf Stunden bei 133 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde heiß abfiltriert und mit Methanol über Aktivkohle umkristallisiert. Die methanolische Lösung wurde zur Fällung über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und Lösemittelreste durch das Ölpumpenvakuum entfernt. Das Produkt **56** (12.9 g, 39.6 mmol, 48 %) wurde als metallisch-hellgelber Feststoff erhalten.

Smp. 198 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 6.52 (s, 2H, CH₂), 7.83 (ddd, ³*J* = 7.45 Hz, ⁴*J* = 4.8 Hz, ⁵*J* = 1.39 Hz, 1H, CH_{Pyridin}), 8.07 (dt, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.39 Hz, 1H, CH_{Pyridin}), 8.14 (td, ³*J* = 7.58 Hz, ⁴*J* = 1.64 Hz, 1H, CH_{Pyridin}), 8.29 (dd, ³*J* = 7.71 Hz, ³*J* = 6.7 Hz, 2H, CH_{Pyridinium}), 8.73 (tt, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.27 Hz, 1H, CH_{Pyridinium}), 8.87 (ddd, ³*J* = 4.68 Hz, ⁴*J* = 1.64 Hz, ⁵*J* = 0.89 Hz, 1H, CH_{Pyridin}), 9.01 (dd, ³*J* = 6.7 Hz, ⁴*J* = 1.27 Hz, 2H, CH_{Pyridinium}).

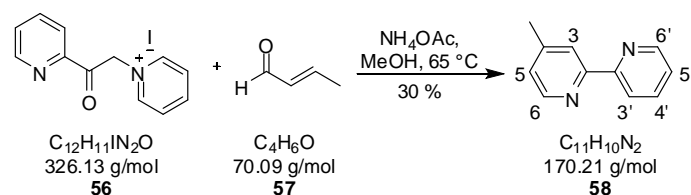
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 67.0 (CH₂), 122.4 (CH), 128.1 (2C, CH_{Pyridinium}), 129.5 (CH), 138.5 (CH), 146.6 (CH), 146.7 (2C, CH_{Pyridinium}), 149.9 (CH), 150.8 (C_q, Pyridin), 191.8 (CO).

MS (pos. ESI): *m/z* (%) = 199.1 (100) [M]⁺, 120.0 (8) [M-C₇H₆NO]⁺.

HR-MS (pos. ESI): *m/z* = 199.08659 [M]⁺ (berechnet für C₁₂H₁₁N₂O⁺: 199.08659).

FT-IR $\tilde{\nu}$ (ATR) [cm⁻¹] = 3047 (w), 2917 (w), 1710 (s), 1641 (m), 1585 (m), 1489 (s), 992 (m), 566 (m).

Darstellung von 4-Methyl-2,2'-bipyridin **58**^[160]



Der Crotonaldehyd **57** (0.47 mL, 407 mg, 5.82 mmol, 1 Äq.), Ammoniumacetat (1.88 g, 24.0 mmol, 4.2 Äq.) und das Pyridiniumiodid **56** (1.90 g, 5.82 mmol, 1 Äq.) wurden in Methanol (10 mL) gelöst und über Nacht bei 70 °C gerührt. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck entfernt und das erhaltene schwarze Öl in Wasser (10 mL) aufgenommen und mit Diethylether (6 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen (3 x 10 mL), mit Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Nach Gefriertrocknung wurde das Produkt **58** (297 mg, 1.77 mmol, 30 %) als gelber Feststoff erhalten.

R_f 0.50 (Al₂O₃ bas., Hexan/Aceton = 9/1).

Smp. 60 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 2.47 (s, 3H, CH₃), 7.17 (dd, ³J = 4.92 Hz, ⁴J = 0.75 Hz, 1H, H⁵), 7.33 (ddd, ³J = 7.62 Hz, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.03 Hz, 1H, H^{5'}), 7.84 (td, ³J = 7.96 Hz, ³J = 7.58 Hz, ⁴J = 1.77 Hz, 1H, H^{4'}), 8.28 (s, 1H, H³), 8.47 (d, ³J = 8.09 Hz, 1H, H^{3'}), 8.57 (d, ³J = 4.92 Hz, 1H, H⁶), 8.69 (ddd, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.89 Hz, ⁵J = 1.01 Hz, 1H, H^{6'}).

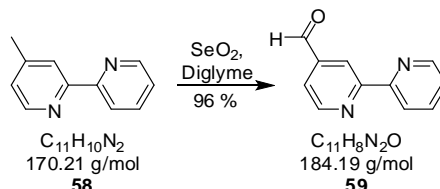
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 21.6 (CH₃), 122.0 (CH), 122.8 (CH), 124.4 (CH), 125.2 (CH), 137.6 (CH), 147.7 (C_q), 147.9 (C_q), 149.3 (CH), 154.7 (C_q-CH₃).

MS (pos. ESI): m/z (%) = 171.09 (100) [M+H]⁺.

HR-MS (pos. ESI): m/z = 171.09204 [M+H]⁺ (berechnet für C₁₁H₁₁N₂⁺: 171.09167).

FT-IR $\tilde{\nu}$ (ATR) [cm^{-1}] = 3060 (w), 3005(w), 2920 (w), 1602 (m), 1585 (s), 1565 (m), 1465 (s), 1390 (m), 992 (m), 795 (s), 740 (s).

Darstellung von 4-Formyl-2,2'-bipyridin **59**^[161]



Eine Lösung aus 4-Methyl-2,2'-bipyridin **58** (297 mg, 1.74 mmol, 1 Äq.) in Diethylenglycoldimethylether (15 mL) wurde mit Selendioxid (420 mg, 3.78 mmol, 2.2 Äq.) versetzt und das Reaktionsgemisch fünf Stunden lang bei 160 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung auf 90-95 °C wurde Wasser (1.5 mL) zugegeben. Der ausgefallene schwarze Feststoff wurde abfiltriert und mit Dioxan (2 x 2.5 mL) gewaschen. Das Dioxan wurde am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt, die übriggebliebene Lösung in Wasser aufgenommen und gefriergetrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde in DCM (15 mL) suspendiert, mit einer Lösung von Kaliumcarbonat (5 %-ige, 5 mL) versetzt und anschließend solange gerührt bis alles gelöst war. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit DCM (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Nach Gefrier Trocknung wurde das Produkt **59** als ein gelber Feststoff (308 mg, 1.67 mmol, 96 %) erhalten.

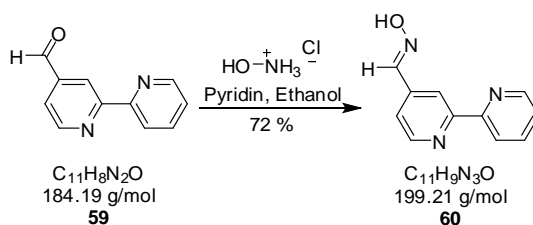
R_f 0.29 (Al_2O_3 bas., Hexan/Aceton = 9/1).

Smp. 87 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.37 (ddd, 3J = 7.52 Hz, 3J = 4.77 Hz, 4J = 1.21 Hz, 1H, $H^{5'}$), 7.73 (dd, 3J = 4.91 Hz, 4J = 1.55 Hz, 1H, H^5), 7.86 (td, 3J = 7.52 Hz, 4J = 1.81 Hz, 1H, $H^{4'}$), 8.46 (dt, 3J = 7.99 Hz, 4J = 1.07 Hz, 1H, $H^{3'}$), 8.73 (d, 3J = 4.77 Hz, 1H, $H^{6'}$), 8.85 (s, 1H, H^3), 8.91 (d, 3J = 4.9 Hz, 1H, H^6), 10.19 (s, 1H, HC(O)).

$^{13}\text{C-NMR}$	(125 MHz, DMSO- d_6) δ = 119.29 (CH), 120.65 (CH), 122.00 (CH), 124.79 (CH), 137.57 (CH), 142.67 (C_q), 149.50 (CH), 150.80 (CH), 154.24 (C_q), 156.85 (C_q), 193.44 ($C_q\text{-CH}$).
MS	(pos. ESI): m/z (%) = 217.10 (100) $[\text{M}+\text{CH}_4\text{O}+\text{H}]^+$, 185.07 (74) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 239.08 (47) $[\text{M}+\text{CH}_4\text{O}+\text{Na}]^+$.
HR-MS	(pos. ESI): m/z = 185.07080 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}^+$: 185.07094).
FT-IR	$\tilde{\nu}$ (ATR) $[\text{cm}^{-1}]$ = 3055 (w), 3000 (w), 2870 (w), 2375 (w), 1700 (m), 1590 (m), 1565 (m), 1475 (m), 1390 (m), 795 (s), 740 (s).

Darstellung von 4-(Hydroxylimino)methyl-2,2'-bipyridin **60**^[161]



4-Formyl-2,2'-Bipyridin **59** (252 mg, 1.37 mmol, 1 Äq.), Hydroxylaminhydrochlorid (114 mg, 1.64 mmol, 1.2 Äq.) und Pyridin (0.16 mL, 1.92 mmol, 1.4 Äq.) wurden in Ethanol (10 mL) gelöst und vier Stunden bei 90 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Ethanol am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Nach Zugabe von Wasser (15 mL) wurde die entstandene Suspension zur Fällung eine Stunde in den Kühlschrank gestellt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser (10 mL) gewaschen. Das Oxim **60** (196 mg, 0.99 mmol, 72 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten werden.

R_f 0.17 (Al₂O₃ bas., Hexan/Aceton = 8.5/1.5).

Smp. 146 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ = 7.60 (ddd, 3J = 7.58 Hz, 3J = 4.93 Hz, 4J = 1.01 Hz, 1H, $H^{5'}$), 7.73 (dd, 3J = 4.9 Hz, 4J = 1.69 Hz, 1H, H^5), 8.08 (td, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.64 Hz,

1H, $H^{4'}$), 8.33 (s, 1H, HC=N) 8.45 (d, 1H, $^3J = 8.08$ Hz, $H^{3'}$), 8.63 (s, 1H, H^3), 8.74-8.77 (m, 2H, H^6 , $H^{6'}$), 12.00 (bs, 1H, OH).

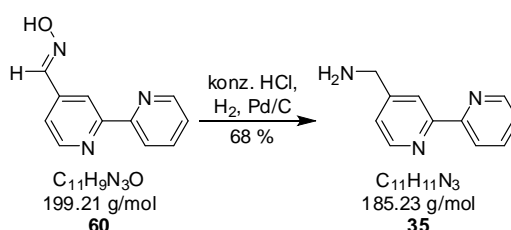
^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ = 117.50 (CH), 120.61 (CH), 120.69 (CH), 124.47 (CH), 137.49 (CH), 142.65 (C_q), 146.82 (CH), 149.22 (CH), 149.75 (CH), 154.65 (C_q), 155.66 (C_q).

MS (pos. ESI): m/z (%) = 200.08 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 222.06 (50) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 182.07 (17) $[\text{M}-\text{OH}]^+$.

HR-MS (pos. ESI): m/z = 200.08184 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}^+$: 200.08184).

FT-IR $\tilde{\nu}$ (ATR) $[\text{cm}^{-1}]$ = 3165(w), 3070 (w), 2860 (w), 2775 (w), 2162 (w), 1985 (w), 1590 (m), 1472 (m), 1388 (m), 998 (s), 792 (s), 608 (s).

Darstellung von 4-(Aminomethyl)-2,2'-bipyridin **35**^[161]

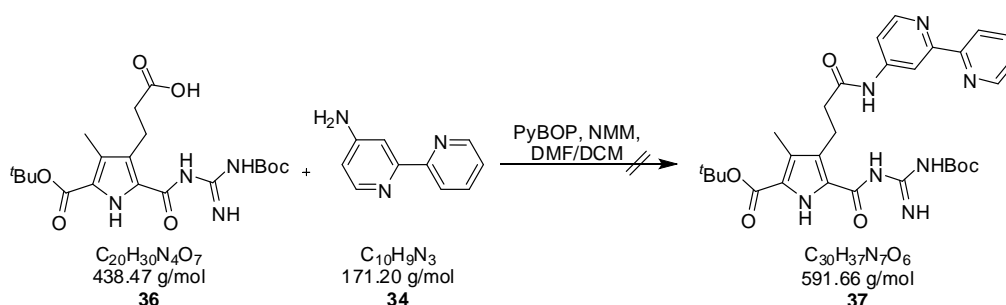


Das Oxim **60** (75.5 mg, 0.38 mmol, 1 Äq.) und 10 %ige Pd/C (66 mg) wurden unter Argonatmosphäre in Wasser (3 mL) suspendiert und mit konz. HCl (0.16 mL) versetzt. Anschließend wurde das Gemisch für vier Stunden bei Raumtemperatur unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Der Katalysator wurde mit Hilfe von Celite abfiltriert und mit Wasser (10 mL) und verd. HCl (10 mL) gewaschen. Der pH-Wert des Filtrats wurde durch Zugabe von Natronlauge (1 M) auf pH > 10 eingestellt und danach mit DCM (3 x 20 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Kaliumcarbonat getrocknet und am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Nach Gefriertrocknung wurde das Produkt **35** als gelbliches Öl (47.9 mg, 0.26 mmol, 68 %) erhalten.

¹H-NMR	(300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ = 2.11 (bs, 2H, CH ₂ NH ₂), 3.83 (s, 2H, CH ₂ NH ₂), 7.40-7.46 (m, 2H, H ⁵ , H ^{5'}), 7.93 (td, 1H, ³ J = 7.89 Hz, ⁴ J = 1.61 Hz, H ^{4'}), 8.36-8.39 (m, 2H, H ³ , H ^{3'}), 8.57 (d, 1H, ³ J = 4.03 Hz, H ⁶), 8.67 (d, 1H, ³ J = 4.93 Hz, H ^{6'}).
¹³C-NMR	(75 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ = 44.7 (CH ₂), 118.8 (CH), 120.5 (CH), 122.6 (CH), 124.1 (CH), 137.3 (CH), 148.9 (CH), 149.2 (CH), 154.4 (C _q), 155.0 (C _q), 155.5 (C _q).
MS	(pos. ESI): m/z (%) = 170.08 (100) [M-HN] ⁺ , 186.10 (22) [M+H] ⁺ , 208.09 (4) [M+Na] ⁺ .
HR-MS	(pos. ESI): m/z = 186.1026 [M+H] ⁺ (berechnet für C ₁₁ H ₁₁ N ₃ ⁺ : 186.1068).
FT-IR	$\tilde{\nu}$ (ATR) [cm ⁻¹] = 3424 (m), 3343 (s), 3278 (w), 3129 (w), 2284 (w), 1601 (m), 1583 (s), 1460 (s), 1400 (s), 957 (m), 791 (m), 744 (m).

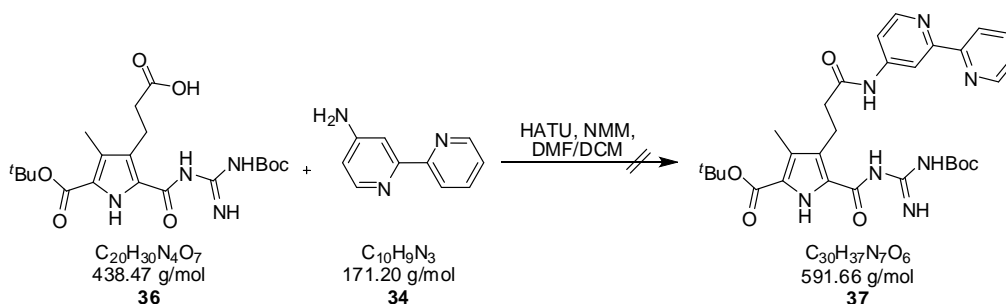
7.3.3 Die Darstellungsversuche des geschützten Monomers 37

Darstellungsversuch des geschützten Monomers 37 mittels PyBOP



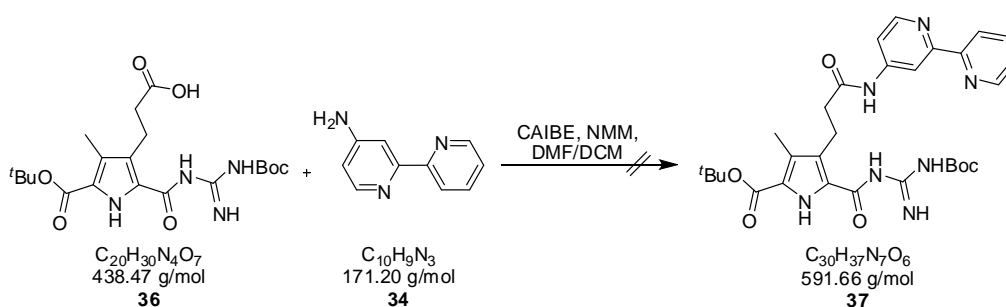
Die Carbonsäure **36** (50.0 mg, 0.11 mmol, 1 Äq.), das Bipyridin **34** (19.5 mg, 0.11 mmol, 1 Äq.), PyBOP (76.9 mg, 0.15 mmol, 1.3 Äq.) und NMM (1 mL) wurden unter Argon-Atmosphäre in DCM/DMF (V₁:V₂ = 6:5, 11 mL) gelöst und fünf Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das DCM am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt, zur verbleibenden Lösung Wasser (15 mL) gegeben und mit Diethylether (3 x 75 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde in Wasser aufgenommen und gefriergetrocknet. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten, dessen ¹H-NMR nicht auf das gewünschte Produkt **37** schließen lies.

Darstellungsversuch des geschützten Monomers **37** mittels HATU



Die Carbonsäure **36** (50.0 mg, 0.11 mmol, 1 Äq.), HATU (43.3 mg, 0.11 mmol, 1 Äq.) und NMM (0.2 mL) wurden unter Argonatmosphäre in DCM/DMF ($V_1:V_2 = 2:1$, 15 mL) gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das Bipyridinderivat **34** (19.5 mg, 0.11 mmol, 1 Äq.) zugegeben und weitere 120 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das DCM am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt, zur verbleibenden Lösung Wasser (15 mL) gegeben und mit Diethylether (4 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (MPLC; SiO_2 , Hexan/Essigester-Gradient = 4/1 \rightarrow 1/4). Nach Gefriertrocknung wurde ein gelblicher Feststoff erhalten, dessen ^1H -NMR nicht auf das gewünschte Produkt **37** schließen lies.

Darstellungsversuch des geschützten Monomers **37** mittels Säurechlorid

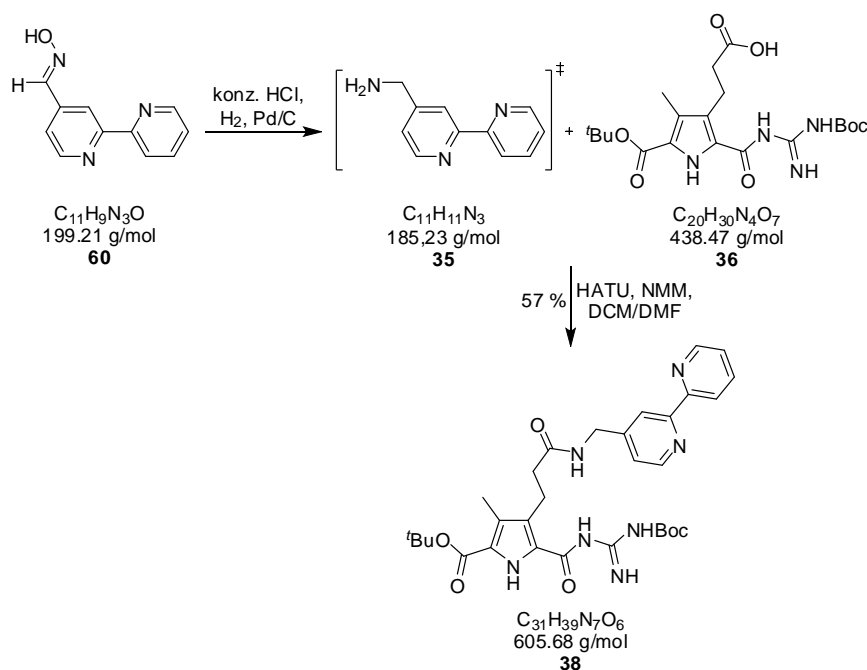


Es wurden die Carbonsäure **36** (50.0 mg, 0.11 mmol, 1 Äq.), CAIBE (15.0 μL , 15.7 mg, 0.11 mmol, 1 Äq.) und NMM (0.25 mL) unter Stickstoffatmosphäre in DCM/DMF ($V_1:V_2 = 7:4$, 11 mL) gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Außerdem wurde das Bipyridinderivat **34** (19.5 mg, 0.11 mmol, 1 Äq.) und NMM (0.25 mL) unter

Stickstoffatmosphäre in DCM/DMF ($V_1:V_2 = 7:4$, 11 mL) gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die beiden Lösungen wurden vereinigt und für fünf Tage bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre gerührt. Anschließend wurde das DCM am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt, zur verbleibenden Lösung Wasser (15 mL) gegeben und mit Diethylether (6 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde in Wasser aufgenommen und gefriergetrocknet. Es wurde ein hellgelber Feststoff (73.8 mg) erhalten, dessen $^1\text{H-NMR}$ nicht auf das gewünschte Produkt **37** schließen lies.

7.3.4 Darstellung des verzweigten Metallo-supramolekularen Polymers **33**

*Darstellung des geschützten Bipyridin Monomers **38***



Es wurde die Carbonsäure **36** (50.0 mg, 0.11 mmol, 1 Äq.), HATU (47.7 mg, 0.13 mmol, 1.1 Äq.) und NMM (0.15 mL) unter Argonatmosphäre in DMF (2 mL) gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Parallel dazu wurde ausgehend vom Oxim **60** (45.8 mg, 0.23 mmol, 2.1 Äq.) *in situ* eine Lösung des Bipyridinamins **35** in DCM (3 mL) frisch hergestellt (Synthesevorschrift siehe Kap. 7.3.2). Die beiden Lösungen wurden vereinigt und für 48 Stunden bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre gerührt. Anschließend wurde

das DCM am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt, zur verbleibenden Lösung Wasser (10 mL) gegeben und mit Diethylether (3 x 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Al_2O_3 bas., Cyclohexan/Essigester/Ethanol = 5/5/0.1). Nach anschließender Gefrier-trocknung wurde das gewünschte Produkt **38** als farbloser Feststoff (37.9 mg, 0.06 mmol, 57 %) erhalten.

R_f 0.58 (Al_2O_3 bas., Cyclohexan/Essigester/Ethanol = 5/5/0.1).

Smp. 137 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ = 1.46 (s, 9H, ^tBu), 1.53 (s, 9H, ^tBu), 2.16 (s, 3H, Pyrrol-CH₃), 2.40 (t, ³J = 7.79 Hz, 2H, Pyrrol-CH₂-CH₂), 3.01 (t, ³J = 7.26 Hz, 2H, Pyrrol-CH₂-CH₂), 4.35 (d, ³J = 5.38 Hz, 2H, Pyridin-CH₂), 7.16 (s, 1H, H⁵), 7.45 (s, 1H, H^{5'}), 7.94 (t, ³J = 7.45 Hz, 1H, H^{4'}), 8.28 (s, 1H, H³), 8.36 (d, ³J = 7.65 Hz, 1H, H^{3'}), 8.40 (bs, 1H, C_qNH), 8.47 (t, ³J = 5.91 Hz, 2H, CH₂NH), 8.55 (d, ³J = 4.57 Hz, 1H, H⁶), 8.67 (d, ³J = 4.64 Hz, 1H, H^{6'}), 9.41 (s, 1H, BocNH), 10.18 (bs, 1H, Pyrrol-CONH), 10.59 (bs, 1H, Pyrrol-NH).

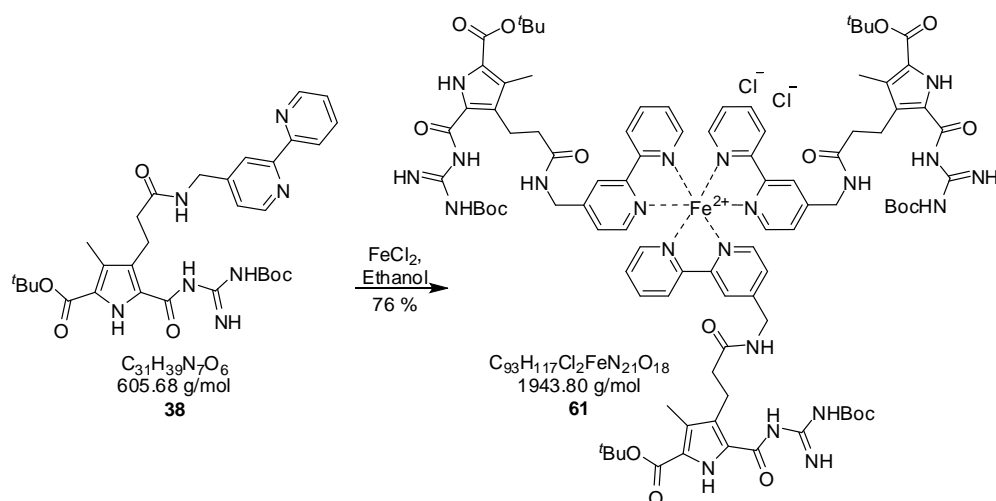
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ = 9.86 (CH₃), 20.5 (CH₂), 27.7 (3C, CH₃, ^tBu), 28.0 (3C, CH₃, ^tBu), 36.2 (CH₂), 41.4 (CH₂), 80.7 (2C, C_q, ^tBu), 119.2 (CH), 120.8 (CH), 121.7 (C_q, Pyrrol), 122.5 (C_q, Pyrrol), 122.6 (CH), 124.3 (C_q, Pyrrol), 124.5 (CH), 125.4 (C_q, Pyrrol), 137.7 (CH), 148.7 (CH), 149.0 (CH), 150.7 (C_q, Pyridin oder CO/CNH), 154.3 (C_q, Pyridin oder CO/CNH), 157.5 (C_q, Pyridin oder CO/CNH), 157.9 (C_q, Pyridin oder CO/CNH), 158.2 (C_q, Pyridin oder CO/CNH), 160.2 (CO/CNH), 172.3 (CO/CNH).

MS (pos. ESI): m/z (%) = 628.29 (100) [M+Na]⁺, 606.32 (52) [M+H]⁺, 506.25 (30) [M-Boc+H]⁺, 1233.58 (29) [2M+Na]⁺, 644.25 (3.6) [M+K]⁺, 1839.87 (2.5) [3M+Na]⁺.

HR-MS (pos. ESI): $m/z = 628.28540$ $[M+Na]^+$ (berechnet für $C_{31}H_{39}N_7NaO_6^+$: 628.28540).

FT-IR $\tilde{\nu}$ (ATR) $[cm^{-1}] = 3392$ (br), 2990 (w), 2928 (w), 1725 (w), 1632 (m), 1528 (m), 1473 (m), 1300 (s), 1238 (s), 1143(s).

Darstellung des geschützten Bipyridin Komplexes 61



Das geschützte Monomer **38** (22.7 mg, 37.4 μ mol, 1 Äq.) wurde in Ethanol (7 mL) gelöst und unter Rückfluss eine Lösung aus Eisen(II)chlorid (1.43 mg, 12.4 μ mol, 0.30 Äq.) in Ethanol (1.8 mL) in sechs Portionen in zehnminütigen Abstand zugespritzt. Die Lösung färbte sich bei jeder Zugabe tiefer rot und wurde nach der letzten Zugabe für weitere 30 Minuten gerührt. Danach wurde das Lösemittel auf ca. 0.1-0.5 ml eingengt und Diethylether (40 ml) darauf gegossen. Der sofort ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und anschließend gefriergetrocknet. Das Produkt **61** (18.6 mg, 9.56 μ mol, 76 %) wurde als himbeereneroter Feststoff erhalten.

Smp. 244 °C

1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) $\delta = 1.45$ (s, 27H, tBu), 1.53 (s, 27H, tBu), 2.15 (s, 9H, Pyrrol- CH_3), 2.40 (t, $^3J = 7.79$ Hz, 6H, Pyrrol- CH_2-CH_2), 2.99 (d, $^3J = 5.58$ Hz, 6H, Pyrrol- CH_2-CH_2), 4.49 (d, $^3J = 5.38$ Hz, 6H, Pyridin- CH_2), 7.30-7.37 (m, 6H, $CH_{Pyridin}$), 7.53 (s, 3H, $CH_{Pyridin}$), 8.22 (t, $^3J = 7.45$ Hz, 3H, $CH_{Pyridin}$), 8.45 (s, 3H,

CH_{Pyridin} , 8.53 (d, $^3J = 7.65$ Hz, 3H, CH_{Pyridin}), 8.74 (t, 6H, $^3J = 5.91$ Hz, NH), 9.39 (bs, 3H, NH), 10.15 (bs, 3H, NH), 10.59 (bs, 3H, NH).

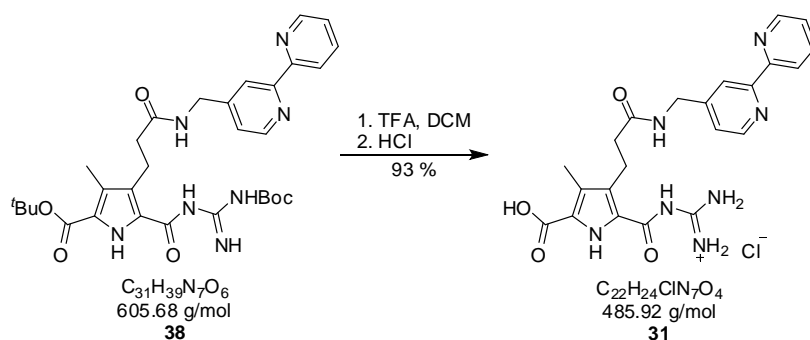
^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ = 9.82 (3C, CH_3), 20.3 (3C, CH_2), 27.7 (9C, CH_3 , ^tBu), 28.0 (9C, CH_3 , ^tBu), 36.2 (3C, CH_2), 41.0 (3C, CH_2), 80.6 (3C, C_q , ^tBu), 82.2 (3C, C_q , ^tBu), 120.3 (3C, C_q , Pyrrol), 122.3 (3C, CH), 123.8 (3C, CH), 125.3 (3C, C_q , Pyrrol), 125.6 (3C, CH), 127.6 (3C, CH), 127.9 (3C, C_q , Pyrrol), 128.7 (3C, C_q , Pyrrol), 138.7 (3C, CH), 152.4 (3C, C_q), 153.0 (3C, C_q), 153.3 (3C, CH), 153.7 (3C, CH), 157.6 (3C, C_q), 158.1 (3C, C_q), 158.6 (3C, C_q), 160.1 (3C, CO/CNH), 170.7 (3C, CO/CNH), 172.6 (3C, CO/CNH).

MS (pos. ESI): m/z (%) = 936.41 (100) $[\text{M}-2\text{Cl}]^{2+}$, 606.30 (51) $[\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{N}_7\text{O}_6]^+$, 1265.52 (21).

HR-MS (pos. ESI): m/z = 936.41432 $[\text{M}-2\text{Cl}]^{2+}$ (berechnet für $\text{C}_{93}\text{H}_{117}\text{N}_{21}\text{O}_{18}\text{Fe}^{2+}$: 936.41342).

FT-IR $\tilde{\nu}$ (ATR) $[\text{cm}^{-1}]$ = 3392 (br), 3250 (br), 2990 (w), 2928 (w), 2178 (w), 2034 (w), 1982 (w), 1620 (m), 1530 (m), 1295 (s), 1240 (s), 1140 (s), 610 (s).

Darstellung des Bipyridin Monomers 31



Die geschützte Verbindung **38** (78.0 mg, 0.13 mmol) wurde in DCM (2 mL) gelöst, mit TFA (1 mL) versetzt und bei Raumtemperatur für zehn Stunden gerührt. Das Lösemittel und TFA wurden unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde der klebrige Rückstand zur Umsalzung in Methanol (2 mL) gelöst, mit 5%iger Salzsäure (20 mL) versetzt und

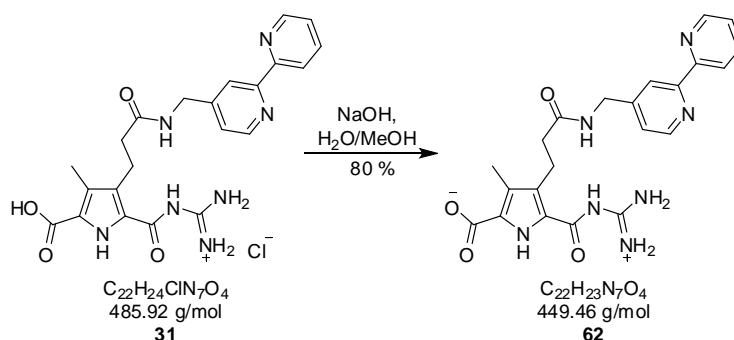
gefriergetrocknet. Das Monomer **31** (58.0 mg, 0.12 mmol, 93 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Smp. > 250 °C.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 2.20 (s, 3H, Pyrrol-CH₃), 2.44 (t, ³J = 7.37 Hz, 2H, Pyrrol-CH₂-CH₂), 2.89 (t, ³J = 7.32 Hz, 2H, Pyrrol-CH₂-CH₂), 4.45 (d, ³J = 5.51 Hz, 2H, Pyridin-CH₂), 7.40 (d, ³J = 4.97 Hz, 1H, H⁵), 7.71 (t, ³J = 6.85 Hz, 1H, H^{5'}), 8.23 (t, ³J = 7.46 Hz, 1H, H^{4'}), 8.37 (bs, 4H, NH₂), 8.47 (s, 1H, H³), 8.51 (d, ³J = 8.00 Hz, 1H, H^{3'}), 8.63 (t, ³J = 6.02 Hz, 2H, CH₂NH), 8.71 (d, ³J = 5.24 Hz, 1H, H⁶), 8.82 (d, ³J = 4.42 Hz, 1H, H^{6'}), 11.95 (s, 1H, Pyrrol-CONH oder Pyrrol-NH), 12.20 (s, 1H, Pyrrol-CONH oder Pyrrol-NH).

HR-MS (pos. ESI): m/z = 450.1907 [M-Cl]⁺ (berechnet für C₂₂H₂₄N₇O₄⁺: 450.1884).

Darstellung des Bipyridin Zwitterions **62**



Das Monomer **31** (58.0 mg, 0.12 mmol) wurde in Wasser/Methanol (V₁:V₂ = 2:1, 21 mL) gelöst und der pH-Wert langsam durch Zugabe von Natronlauge (0.1 M) auf pH = 6.3 eingestellt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser (15 mL) gewaschen und anschließend gefriergetrocknet. Das Zwitterion **62** (43.0 mg, 95.6 µmol, 80 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

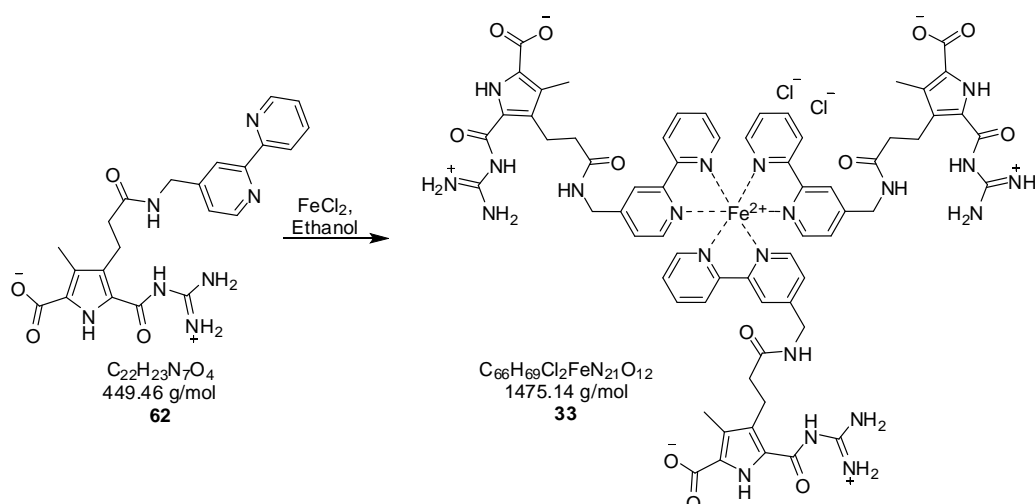
Smp. > 250 °C.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 2.24 (s, 3H, Pyrrol-CH₃), 2.39 (t, ³J = 7.35 Hz, 2H, Pyrrol-CH₂-CH₂), 3.01 (t, ³J = 7.35 Hz, 2H, Pyrrol-CH₂-CH₂), 4.35 (d, ³J = 5.31 Hz, 2H, Pyridin-CH₂), 7.12 (d, ³J = 4.14 Hz, 1H, H⁵), 7.41 (t, ³J = 5.49 Hz, 1H, H^{5'}),

7.92 (t, $^3J = 7.46$ Hz, 1H, $H^{4'}$), 8.23 (bs, 2H, NH_2), 8.26 (s, 1H, H^3), 8.35 (d, $^3J = 7.84$ Hz, 1H, $H^{3'}$), 8.44 (t, $^3J = 6.08$ Hz, 2H, CH_2NH), 8.56 (d, $^3J = 4.67$ Hz, 1H, H^6), 8.67 (d, $^3J = 3.53$ Hz, 1H, $H^{6'}$), 10.11 (bs, 2H, NH_2), 12.69 (s, 1H, Pyrrol-NH), 14.64 (s, 1H, Pyrrol-CONH).

HR-MS (pos. ESI): $m/z = 450.1907$ $[M-Cl]^+$ (berechnet für $C_{22}H_{24}N_7O_4^+$: 450.1884).

Darstellung des verzweigten Metallo-supramolekularen Polymers 33



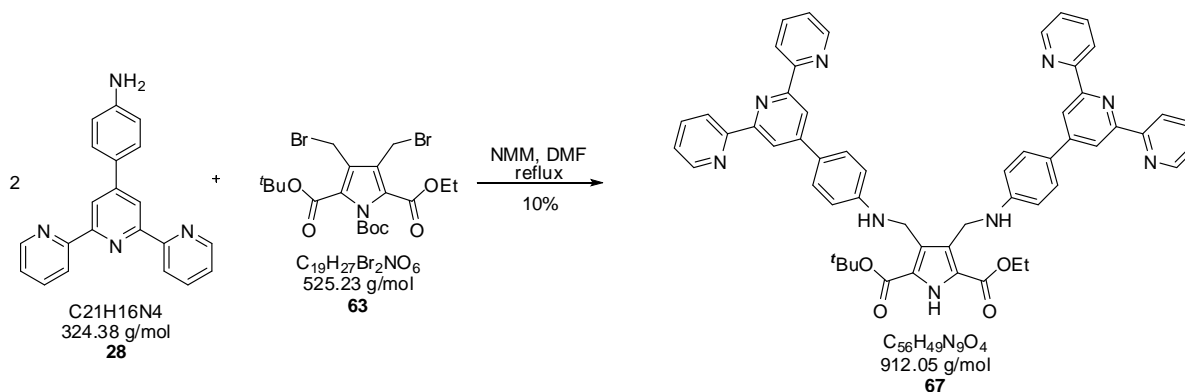
Das Zwitterion **62** (37.2 mg, 82.7 μ mol, 1 Äq.) wurde in Ethanol (10 mL) gelöst und unter Rückfluss eine Lösung aus Eisen(II)chlorid (3.15 mg, 24.8 μ mol, 0.30 Äq.) in Ethanol (3.0 mL) in sechs Portionen in zehnminütigem Abstand zugespritzt. Die Lösung verfärbte sich bei jeder Zugabe tiefer rot und wurde nach der letzten Zugabe für weitere 30 Minuten gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand gefriergetrocknet. Es wurde ein himbeerroter fluffiger Feststoff (25 mg) erhalten, dessen exakte Stöchiometrie (2:1 oder 3:1, Ligand:Metall) der Eisenkoordination noch nicht geklärt werden konnte (siehe Kapitel 4.5.2). Die im Folgenden angegebenen analytischen Daten sollen als Orientierung für zukünftige Arbeiten dienen.

1H -NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ = 2.25 (bs, 3H, Pyrrol- CH_3), 2.39 (bs, 2H, Pyrrol- CH_2-CH_2), 3.01 (bs, 2H, Pyrrol- CH_2-CH_2), 4.34 (bs, 2H, Pyridin- CH_2), 7.12-7.41 (m, 3H, $CH_{Pyridin}$), 7.93-8.66 (m, 7H, $CH_{Pyridin}$, NH_2 , CH_2NH), 10.12 (bs, 2H, NH_2), 12.66 (s, 1H, Pyrrol-NH), 14.64 (s, 1H, Pyrrol-CONH).

HR-MS (pos. ESI): $m/z = 953.2916$ (2:1 Komplex) $[M-C_{22}H_{24}Cl_2N_7O_4]^+$ (berechnet für $C_{44}H_{45}FeN_{14}O_8^+$: 953.2888).

7.4 BAUSTEINE FÜR DIE Y-FÖRMIGE MONOMERE

7.4.1 Die Darstellung des Y-förmigen Bausteins **67**



Das Bisbromid **63** (58.0 mg, 0.11 mmol, 1 Äq.), Terpyridin **28** (75.2 mg, 0.23 mmol, 2.1 Äq.) und NMM (0.1 mL) wurden in DMF (5 mL) gelöst und das Reaktionsgemisch fünf Stunden bei 140 °C gerührt. Anschließend wurde zu der Lösung Wasser (10 mL) gegeben und mit Chloroform (3 x 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit Methanol (10 mL) umkristallisiert und die Lösung zur Fällung über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und Lösemittelreste durch das Ölpumpenvakuum entfernt. Das Produkt **67** (10.1 g, 11.1 µmol, 10 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

R_f 0.40 (Al₂O₃ bas., Essigester/Hexan/Triethylamin = 6/3/1).

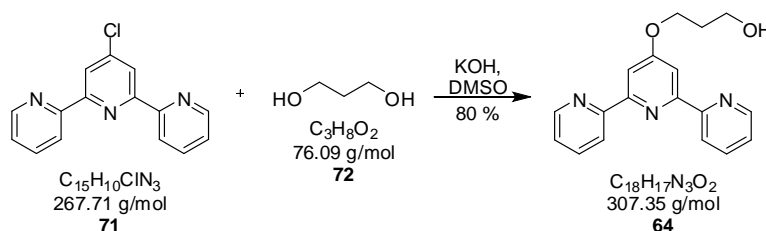
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 1.27 (t, $^3J = 7.07$ Hz, 3H, CH_3CH_2), 1.50 (s, 9H, tBu), 4.29 (q, $^3J = 7.17$ Hz, 2H, CH_3CH_2), 4.44 (d, $^3J = 4.58$ Hz, 2H, CH_2), 4.49 (d, $^3J = 4.82$ Hz, 2H, CH_2), 6.08-6.12 (m, 2H, Phenyl-NH), 6.80-6.84 (m, 4H, CH), 7.45-7.49 (m, 4H, CH), 7.70 (d, $^3J = 7.48$ Hz, 4H, CH), 7.99 (tt, $^3J = 7.96$ Hz, $^4J = 1.46$ Hz 4H, CH), 8.60-8.62 (m, 8H, CH), 8.70-8.72 (m, 4H, CH), 12.1 (s, 1H, Pyrrol-NH).

MS (pos. ESI): m/z (%) = 912.39 (100) $[M+H]^+$, 588.26 (30) $[M-C_{21}H_{16}N_4]^+$.

HR-MS (pos. ESI): m/z = 912.39971 $[M+H]^+$ (berechnet für $C_{56}H_{50}N_9O_4^+$: 912.39803).

7.4.2 Die Darstellungen der Bausteine für die flexible Y-förmige Verbindung 40

Darstellung von 4'-(Hydroxypropoxy)-2,2':6',2''-terpyridin **64**^[166]



Propandiol **72** (0.14 mL, 1.87 mmol, 5 Äq.) und Kaliumhydroxid (108 mg, 1.87 mmol, 5 Äq.) wurden unter Argonatmosphäre in DMSO (10 mL) gelöst und für 15 Minuten bei 60°C gerührt. Das Chloroterpyridin **71** (100 mg, 0.37 mmol, 1 Äq.) wurde zugegeben und die Lösung für weitere 20 Stunden bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde eiskaltes Wasser (15 mL) auf die Lösung gegossen und durch portionsweise Zugabe von 1 M Salzsäure ein pH-Wert von sechs eingestellt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert mit Wasser gewaschen und gefriergetrocknet. Das Produkt **64** (91.4 mg, 0.30 mmol, 80 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

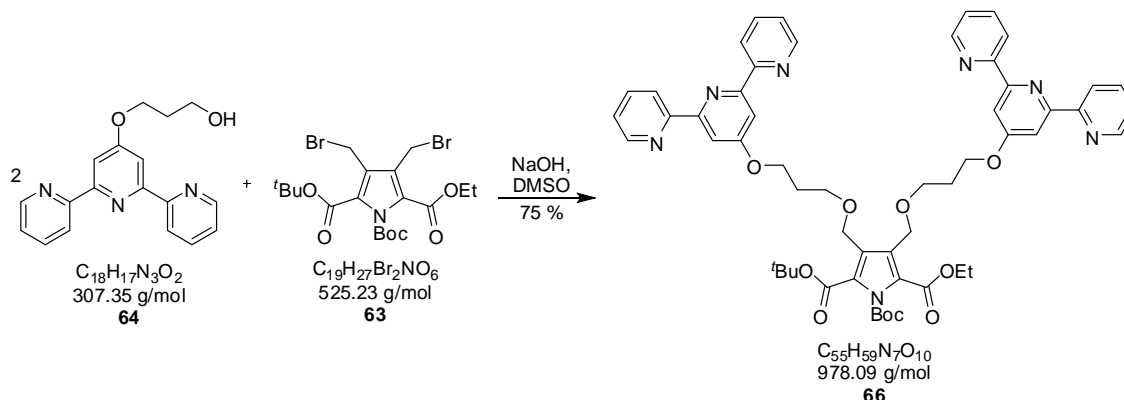
R_f 0.15 (Al₂O₃ bas., Chloroform/Methanol = 98/2).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 1.96 (qn, 3J = 6.35 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂OH), 3.61 (t, 3J = 6.16 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂OH), 4.31 (t, 3J = 6.44 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂OH), 4.63 (s, 1H, OH), 7.51 (ddd, 3J = 7.46 Hz, 3J = 4.79 Hz, 4J = 1.11 Hz, 2H, H^5 , $H^{5''}$), 7.99-8.04 (m, 4H, $H^{3'}$, $H^{5'}$, H^4 , $H^{4''}$), 8.62 (d, 3J = 7.93 Hz, 2H, H^3 , $H^{3''}$), 8.76 (ddd, 3J = 4.72 Hz, 4J = 1.64 Hz, 5J = 0.63 Hz, 2H, H^6 , $H^{6''}$).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 31.8 (CH₂), 57.1 (CH₂), 65.2 (CH₂), 106.7 (2C, $C^{3'}$, $C^{5'}$), 120.8 (2C, C^5 , $C^{5''}$), 124.5 (2C, C^3 , $C^{3''}$), 137.3 (s, 2C, C^4 , $C^{4''}$), 149.2 (2C, C^6 , $C^{6''}$), 154.8 (2C, C^2 , $C^{2''}$), 156.6 (2C, $C^{2'}$, $C^{6'}$), 166.7 ($C^{4'}$).

FT-IR $\tilde{\nu}$ (ATR) [cm^{-1}] = 1584 (m), 1564 (m), 1361 (m), 1203 (m), 1034 (w), 786 (s), 742 (m), 626 (w).

Darstellung der Y-förmigen Vorstufe 66



Das Terpyridin **64** (13.0 mg, 42.3 μmol , 2.1 Äq.) wurde in DMSO (5 mL) gelöst und die Lösung nach Zugabe von Natronlauge (0.5 mL, 0.1 M) für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Bisbromid **63** (13.0 mg, 20.1 μmol , 1 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Lösung wurde Wasser (15 mL) gegeben und diese mit Diethylether (3 x 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach anschließender Gefriertrocknung wurde das gewünschte Produkt **66** als farbloser Feststoff (14.7 mg, 15.1 μmol , 75 %) erhalten.

R_f 0.76 (Al_2O_3 bas., Essigester/Cyclohexan/Triethylamin = 6/3/1).

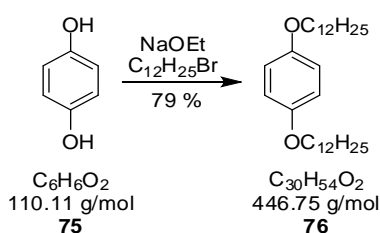
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ = 1.28 (t, 3J = 7.09 Hz, 3H, CH_3CH_2) 1.53 (s, 9H, ^tBu), 1.52 (s, 9H, ^tBu), 1.96 (qn, 3J = 6.41 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 3.62 (t, 3J = 6.19 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 4.26-4.33 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2/\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 4.57 (d, 2J = 6.51 Hz, 2H, CH_2), 4.68 (d, 2J = 7.18 Hz, 2H, CH_2), 7.50 (ddd, 3J = 7.49 Hz, 3J = 4.78 Hz, 4J = 1.17 Hz, 2H, H^5 , $H^{5''}$), 7.98-8.02 (m, 4H, $H^{3'}$, $H^{5'}$, H^4 , $H^{4''}$), 8.61 (d, 3J = 7.93 Hz, 2H, H^3 , $H^{3''}$), 8.72 (ddd, 3J = 4.76 Hz, 4J = 1.75 Hz, 5J = 0.89 Hz, 2H, H^6 , $H^{6''}$).

MS (pos. ESI): m/z (%) = 330.13 (100) $[M-C_{20}H_{35}N_6O_3]^+$, 308.15 (21) $[M-C_{37}H_{41}N_4O_8]^+$, 250.10 (26) $[M-C_{40}H_{47}N_4O_9]^+$.

7.5 BAUSTEINE FÜR HETERODITOPISCHE MONOMERE MIT OLIGOPHENYLEN- UND PERYLEN-CHROMOPHOREN

7.5.1 Die Darstellungen der Bausteine für Zielemonomer 43 basierend auf Oligophenylene 41

Darstellung von 1,4-Didodecyloxybenzen 76^[168]



Zuerst wurde Natriumethanolat aus Natrium (2.76 g, 120 mmol) und Ethanol (50 mL) hergestellt. Zu dem Natriumethanolat Gemisch wurde eine Lösung aus Hydrochinon **75** (5.50 g, 49.9 mmol, 1 Äq.) in Ethanol (15 mL) unter Rühren zugegeben. Im Anschluß wurde der Lösung ein Gemisch aus Dodecylbromid (33.8 g, 135 mmol, 2.7 Äq.) in Ethanol (10 mL) unter weiterem Rühren beigemischt. Es wurde 24 Stunden unter Rückfluss gerührt und das Ethanol unter vermindertem Druck entfernt. Der zurückgebliebene braue Feststoff wurde mit Wasser (300 mL) aufgenommen und mit Ethylacetat (3x100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach anschließender Gefriertrocknung wurde das gewünschte Produkt **76** als farbloser glänzender Feststoff (17.6 g, 40.1 mmol, 79 %) erhalten.

R_f 0.61 (Cyclohexan/Essigester = 5/0.2).

Smp. 71 °C.

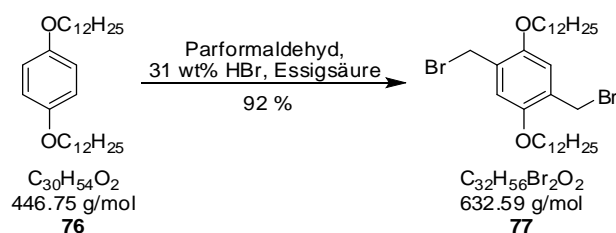
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 0.88 (t, ³J = 6.4 Hz, 6H, CH₃), 1.26-1.50 (m, 36H, CH₂-Kette), 1.75 (qn, 4H, OCH₂CH₂), 3.89 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, OCH₂), 6.82 (s, 4H, CH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.3 (2C, CH₃), 22.8 (2C, CH₂), 26.2 (2C, CH₂), 29.5-29.8 (14C, CH₂), 32.1 (2C, CH₂), 68.8 (2C, CH₂), 115.5 (4C, CH), 153.4 (2C, C_q).

MS (GC/MS): *m/z* (%) = 110 (100) [M-C₂₄H₄₈]⁺, 446 (38) [M]⁺.

FT-IR $\tilde{\nu}$ (ATR) [cm⁻¹] = 3416 (v), 2954 (s), 2917 (s), 2849 (m), 2477 (w), 2359 (w), 2025 (m), 1869 (w), 1512 (s), 1240 (s), 825 (s).

Darstellung von 2,5-Bis(bromomethyl)-1,4-bis(dodecyloxy)benzen 77^[169]



Zu einer Suspension des Ethers **76** (5.9 g, 13.2 mmol, 1 Äq.) und Paraformaldehyd (0.93 g, 31.0 mmol, 2.3 Äq.) in Essigsäure (50 mL) wurde Wasserstoffbromidlösung (6.0 mL, 31 wt% in Essigsäure) gegeben und unter Rühren vier Stunden bei 67 °C erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Suspension in Wasser (300 mL) gegeben und der Niederschlag abfiltriert. Der erhaltene Feststoff wurde gefriergetrocknet und das gewünschte Produkt **77** konnte als farbloser Feststoff (7.66 g, 12.1 mmol, 92 %) gewonnen werden.

R_f 0.94 (Cyclohexan/Essigester 1:1).

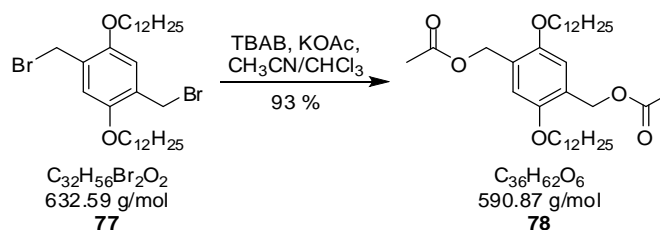
Smp. 82 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 0.88 (t, ³J = 6.4 Hz, 6H, CH₃), 1.26-1.54 (m, 36H, CH₂-Kette), 1.81 (qn, 4H, OCH₂CH₂), 3.98 (t, ³J = 6.4 Hz, 4H, OCH₂), 4.52 (s, 3H, CH₂Br), 6.85 (s, 2H, CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ = 14.1 (2C, CH₃), 22.7 (2C, CH₂), 26.7 (2C, CH₂), 28.7 (2C, CH₂), 29.1 (2C, CH₂), 29.3 (2C, CH₂-Br), 29.6-29.7 (6C, CH₂), 31.9 (2C, CH₂), 68.6 (2C, CH₂), 68.9 (2C, CH₂), 69.02 (2C, CH₂), 114.6 (2C, CH), 127.52 (2C, C_qCH₂), 150.66 (2C, C_q).

FT-IR $\tilde{\nu}$ (ATR) [cm^{-1}] = 2918 (s), 2849 (s), 1509 (m), 1227 (s), 1031 (s), 688 (s).

Darstellung von (2,5-Bis(dodecyloxy)-1,4-phenylen)bis(methylen)-diacetat **78**^[169]



Das Bisbromid **77** (1.0 g, 1.73 mmol, 1 Äq.), Kaliumacetat (516 mg, 5.22 mmol, 3 Äq.) und Tetra-n-butylammoniumbromid (86 mg, 0.27 mmol) wurden in Acetonitril/Chloroform ($V_1:V_2 = 2:1$, 24 mL) gelöst und für zwölf Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das resultierende Gemisch wurde in Wasser (35 mL) überführt und mit Chloroform (3 x 17 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (2 x 17 mL) gewaschen und über Magnesimsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das gewünschte Produkt **78** konnte als farbloser Feststoff (952 mg, 1.61 mmol, 93 %) erhalten werden.

R_f 0.36 (Cyclohexan/Essigester = 5/1).

Smp. 77 °C.

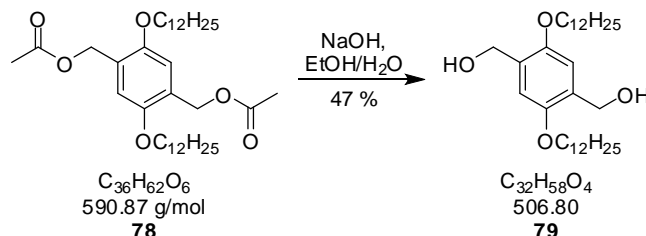
¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 0.88 (t, 3J = 6.4 Hz, 6H, CH_3), 1.26-1.48 (m, 36H, CH_2 -Kette), 1.75 (qn, 4H, OCH_2CH_2), 2.09 (s, 6H, OCOCH_3), 3.94 (t, 3J = 6.4 Hz, 4H, OCH_2), 5.13 (s, 4H, CH_2Ac), 6.87 (s, 2H, CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3) δ = 14.1 (2C, CH_3), 21.1 (2C, OCOCH_3), 22.6 (2C, CH_2), 24.3 (2C, CH_2), 26.1 (2C, CH_2), 29.3-29.7 (12C, CH_2), 31.9 (2C, CH_2), 61.7 (2C, CH_2Ac), 69.1 (2C, CH_2), 113.8 (2C, CH), 125.16 (2C, C_qCH_2), 150.82 (2C, C_q), 170.93 (2C, CO).

MS (pos. ESI): m/z (%) = 613.47 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

FT-IR $\tilde{\nu}$ (ATR) [cm^{-1}] = 3424 (w), 3066 (w), 2918 (s), 2849 (s), 2501 (w), 2362 (w), 1716 (s), 1235 (s), 1214 (s), 720 (s).

Darstellung von 2,5-Didodecyloxy-1,4-bishydroxymethylbenzen 79^[168]



Das Diacetat **78** (852 mg, 1.44 mmol, 1 Äq.) wurde in Ethanol/Wasser ($V_1:V_2 = 1:1$, 50 mL) gelöst, mit Natriumhydroxid (691 mg, 17.3 mmol, 12 Äq.) versetzt und anschließend das Reaktionsgemisch vier Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Das Ethanol wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Ethylacetat (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesimsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach der Gefriertrocknung des erhaltenen Rückstands konnte der Dialkohol **79** als farbloser Feststoff (340 mg, 0.67 mmol, 47 %) erhalten werden.

R_f 0.6 (SiO_2 , Ethylacetat/Cyclohexan = 3/2).

Smp. 107 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 0.88 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 6H, CH_3), 1.26-1.48 (m, 36H, CH_2 -Kette), 1.78 (qn, 4H, OCH_2CH_2), 2.36 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, OH), 3.98 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, OCH_2), 4.67 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, CH_2OH), 6.84 (s, 2H, CH).

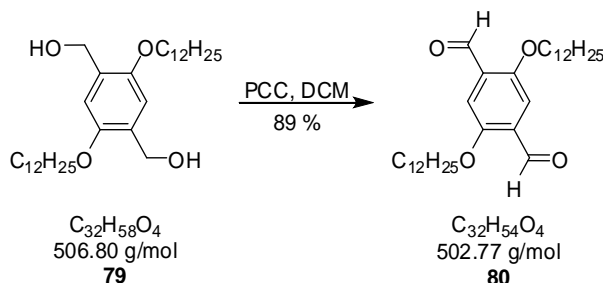
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3) δ = 14.1 (2C, CH_3), 22.7 (2C, CH_2), 26.1 (2C, CH_2), 29.3-29.65 (14C, CH_2), 31.9 (2C, CH_2), 62.2 (2C, CH_2OH), 68.7 (2C, CH_2), 112.32 (2C, CH), 129.03 (2C, C_qCH_2), 150.63 (2C, C_q).

MS (pos. ESI): m/z (%) = 529 (82) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 507 (55) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HR-MS (pos. ESI): m/z (%) = 529.4227 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{NaO}_4$: 529.4227).

FT-IR $\tilde{\nu}$ (ATR) [cm^{-1}] = 3279 (v), 2914 (s), 2849 (s), 1720 (w), 1508 (m), 1205 (s), 1029 (s), 713 (s), 687 (m).

Darstellung von 2,5-Bisdodecyloxybenzen-1,4-dialdehyd **80**^[168]



Der Dialkohol **79** (50.0 mg, 98.6 μmol , 1 Äq.) und PCC (96 mg, 0.44 mmol, 4.5 Äq.) wurden in DCM (5 mL) suspendiert und für 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch ohne weitere Aufarbeitung direkt säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , Dichlormethan). Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff gefriergetrocknet. Das Dialdehyd **80** konnte als gelber Feststoff (44.0 mg, 87.5 μmol , 89 %) gewonnen werden.

R_f 0.91 (SiO_2 , Dichlormethan).

Smp. 85 °C.

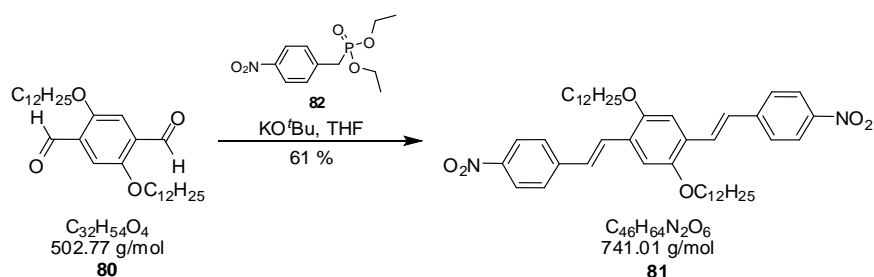
¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 0.88 (t, 3J = 6.4 Hz, 6H, CH_3), 1.27-1.51 (m, 36H, CH_2 -Kette), 1.83 (qn, 4H, OCH_2CH_2), 4.08 (t, 3J = 6.5 Hz, 4H, OCH_2), 7.43 (s, 2H, CH), 10.52 (s, 2H, CHO).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3) δ = 14.1 (2C, CH_3), 22.7 (2C, CH_2), 26.0 (2C, CH_2), 29.1 (2C, CH_2), 29.3-29.6 (12, CH_2), 31.9 (2C, CH_2), 69.3 (2C, CH_2), 111.6 (2C, CH), 129.3 (2C, C_qCHO), 155.2 (2C, $\text{C}_q\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), 189.5 (2C, CO).

HR-MS (pos. ESI): m/z (%) = 503.4141 [$\text{M}+\text{H}$]⁺ (berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{55}\text{O}_4$: 503.4095).

FT-IR $\tilde{\nu}$ (ATR) [cm^{-1}] = 3354 (w), 2914 (s), 2848 (s), 1677 (s), 1489 (m), 1469 (s), 1428 (s), 1389 (s), 1284 (m), 1214 (s), 695 (s).

Darstellung von Dinitrooliogophenylene 81^[170]



Das Phosphonat **82** (69.0 mg, 0.25 mmol, 2 Äq.) und der Dialdehyd **80** (63 mg, 0.13 mmol, 1 Äq.) wurden in THF (3 mL) gelöst und mit Kalium-*tert*-butanolat (0.27 mL, 1 M Lösung in THF) versetzt. Die Lösung wurde für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluß wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene rote Feststoff wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , Dichlormethan/Cyclohexan 1:1) gereinigt. Das gewünschte Produkt **81** konnte als rot-oranger Feststoff (57.0 mg, 76.9 μmol , 61%) erhalten werden.

R_f 0.66 (SiO_2 , Dichlormethan/Cyclohexan = 1/1).

Smp. 125 °C.

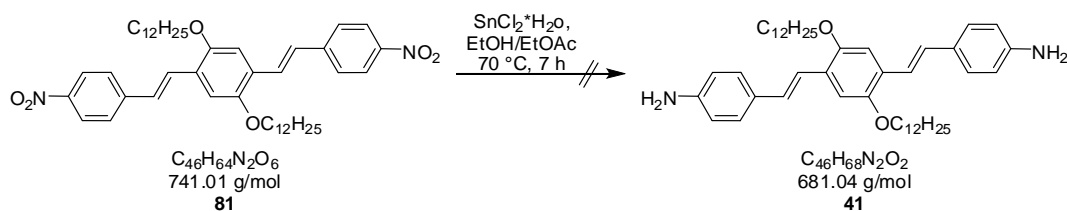
¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 0.87 (t, 3J = 6.4 Hz, 6H, CH_3), 1.25-1.41 (m, 36H, CH_2 -Kette), 1.90 (qn, 4H, OCH_2CH_2), 4.09 (t, 3J = 6.4 Hz, 4H, OCH_2), 7.14 (s, 2H, CH), 7.22 (d, 3J = 16.5 Hz, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.63 (d, 3J = 15.7 Hz, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.64 (d, 3J = 9 Hz, 4H, CH), 8.23 (d, 3J = 8.8 Hz, 4H, CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3) δ = 14.1 (2C, CH_3), 22.7 (2C, CH_2), 26.3 (2C, CH_2), 29.4-29.7 (14C, CH_2), 32.0 (2C, CH_2), 69.5 (2C, CH_2), 110.84 (2C, CH), 124.2 (4C, $\text{C}_{\text{arom. H}}$), 126.8 (2C, $\text{C}_q\text{CH}=\text{CH}$ und 4C, $\text{C}_{\text{arom. H}}$), 127.1 (2C, CH), 128.0 (2C, CH), 144.4 (2C, C_q), 146.7 (2C, C_q), 151.5 (2C, C_q).

HR-MS (pos. ESI): m/z (%) = 741.4819 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (berechnet für $\text{C}_{46}\text{H}_{65}\text{N}_2\text{O}_6$: 741.4837).

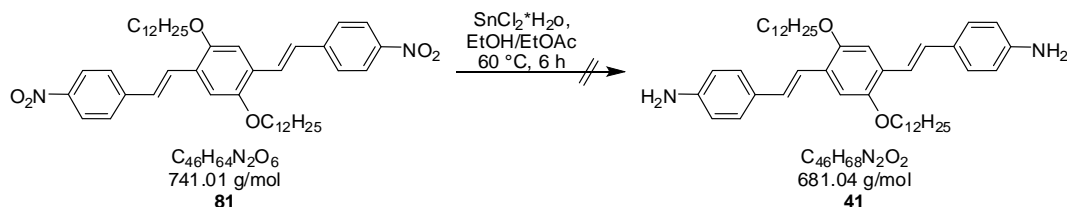
FT-IR $\tilde{\nu}$ (ATR) [cm^{-1}] = 3059 (w), 2917 (s), 2849 (s), 2439 (m), 2214 (w), 1681 (w), 1624 (m), 1588 (s), 1511 (s), 1328 (s), 722 (m), 693 (s).

Darstellungsversuch von Diaminooliogophenylene 41^[171]



Die Nitroverbindung **81** (50.0 mg, 0.07 mmol, 1 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in Ethanol/Ethylacetat ($V_1:V_2 = 1:2$, 6 mL) suspendiert. Anschließend wurde Zinnchlorid (150 mg, 0.70 mmol, 10 Äq.) zugegeben und die Reaktionslösung für sieben Stunden bei 70 °C gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung auf Eis (50 mL) gegossen und mit Diethylether (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , DCM) gereinigt. Der erhaltene Feststoff konnte im ^1H -NMR und in der Massenspektrometrie nicht als das gewünschte Produkt **41** identifiziert werden.

Darstellungsversuch von Diaminooliogophenylene 41 unter milden Reaktionsbedingungen^[171]

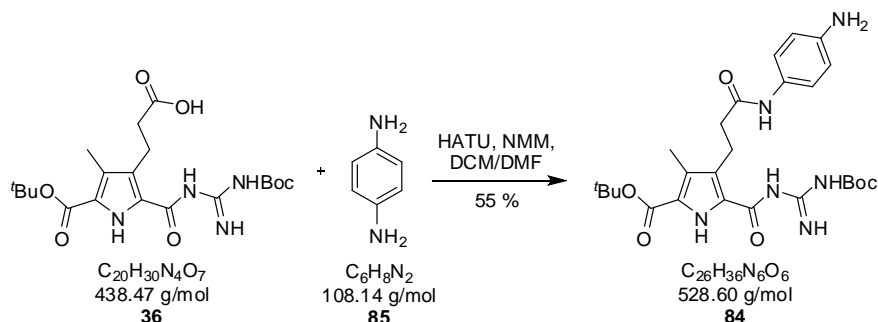


Die Nitroverbindung **81** (167 mg, 0.23 mmol, 1 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in Ethanol/Ethylacetat ($V_1:V_2 = 1:2$, 21 mL) suspendiert. Anschließend wurde Zinnchlorid (507 mg, 2.25 mmol, 10 Äq.) zugegeben und die Reaktionslösung für sechs Stunden bei 60 °C gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung auf Eis (100 mL) gegossen und mit Diethylether (3 x 70 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , DCM/Cyclohexan = 3/1). Der

erhaltene Feststoff konnte im ^1H -NMR und in der Massenspektrometrie nicht als das gewünschte Produkt **41** identifiziert werden.

7.5.2 Die Darstellungen der Bausteine für Zielemonomer **44** basierend auf Perylen **42**

Darstellung der Vorstufe **84**



Die Säure **36** (50.0 mg, 0.11 mmol, 1 Äq.), HATU (52.0 mg, 0.14 mmol, 1.2 Äq.) und NMM (0.2 mL) wurden in 1,2-Dichlormethan/DMF ($V_1:V_2 = 5:1$, 6 mL) gelöst. Die Lösung wurde unter Argonatmosphäre für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde *p*-Phenyldiamin **85** (123 mg, 1.14 mmol, 10 Äq.) hinzugefügt und 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das 1,2-Dichlormethan wurde am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt, zur verbleibenden Lösung Wasser (10 mL) gegeben und mit Diethylether (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , Essigester/Hexan = 4/1) und das erhaltene Öl gefriergetrocknet. Das gewünschte Produkt **38** wurde als hellgelber Feststoff (33.2 mg, 62.7 μmol , 55 %) erhalten.

R_f 0.72 (SiO_2 , Essigester/Hexan = 4/1).

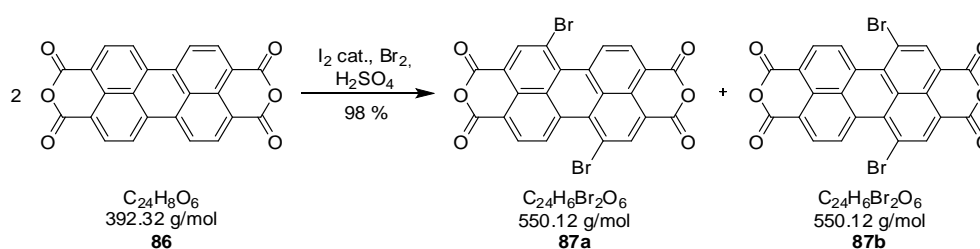
Smp. 127 °C.

^1H -NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ = 1.49 (s, 9H, ^tBu), 1.53 (s, 9H, ^tBu), 2.19 (s, 3H, Pyrrol- CH_3), 2.42 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, CH_2), 3.01 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, CH_2), 4.88 (s, 2H, NH_2), 6.47 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, CH), 7.22 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, CH), 8.46 (s, 1H, NH), 9.44 (bs, 1H, Boc-NH), 10.21 (s, 1H, Pyrrol-CO-NH), 10.65 (s, 1H, Pyrrol-NH).

- $^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, DMSO- d_6): δ = 9.89 (CH_3), 20.8 (CH_2), 27.7 (3C, CH_3 , ^tBu), 27.9 (3C, CH_3 , ^tBu), 35.80 (CH_2), 72.57 (C_q , ^tBu), 80.60 (C_q , ^tBu), 114.1 (2C, $\text{C}_{\text{arom.}}$), 119.8 (Pyrrol- C_q), 120.7 (2C, $\text{C}_{\text{arom.}}$), 125.4 (Pyrrol- C_q), 129.02 (Pyrrol- C_q), 143.6 ($\text{C}_q\text{NH}/\text{NH}_2$), 146.1 (CO/CNH), 160.2 (CO/CNH), 165.5 (CO/CNH), 170.1 (CO/CNH).
- MS** (pos. ESI): m/z (%) = 529.27 (45) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 551.26 (45) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 1079.53 (24) $[2\text{M}+\text{Na}]^+$.
- HR-MS** (pos. ESI): m/z (%) = 529.2790 $[\text{M}]^+$ (berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_6\text{O}_6^+$: 529.2769).
- FT-IR** $\tilde{\nu}$ (ATR) $[\text{cm}^{-1}]$ = 2941 (s), 1728 (s), 1655 (m), 1516 (w), 842 (s).

Darstellung des Perylenbausteins **88a**

Darstellung der bromierten Perylene **87a** und **87b**^[172]



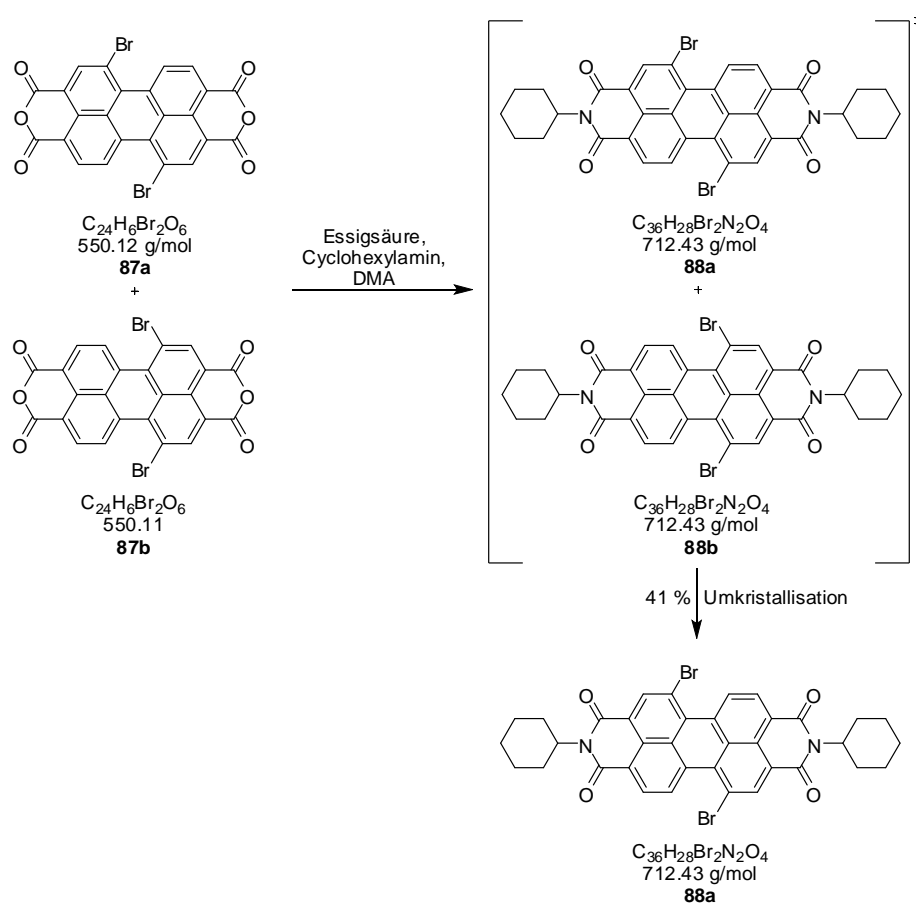
Das Perylen **86** (5.0 g, 12.8 mmol, 1 Äq.) und 95 %ige Schwefelsäure (45 mL) wurden 23 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde Iod (123 mg, 0.48 mmol) zugegeben. Das Gemisch wurde auf 85 °C erhitzt und Brom (4.51 g, 28.1 mmol, 2.2 Äq.) wurde tropfenweise über den Zeitraum von zwei Stunden zugegeben. Danach wurde das Gemisch für 16 Stunden bei 85 °C erhitzt und im Anschluß auf Raumtemperatur abgekühlt. Das überschüssige Brom wurde durch einen leichten Argonfluss beseitigt und Wasser (10 mL) zu dem Gemisch gegeben. Der entstandene rote Niederschlag wurde mehrfach über eine G3-Fritte abfiltriert und sowohl mit 86 %iger Schwefelsäure (48.0 g, 26.2 mL) als auch Wasser (200 mL) gewaschen. Nach der Gefriertrocknung konnte ein Gemisch aus **87a** und **87b** (6.88 g, 12.5 mmol, 98 %) als ziegelroter Feststoff gewonnen werden.

Smp. >220 °C.

Bei dem hier erhaltenen Produkt handelt es sich um ein Gemisch aus **87a** und **87b**. Um die Signale in den NMRs zu unterscheiden, werden die Signale von **87a** in schwarz und die von **87b** in blau angegeben.

¹H-NMR (500 MHz, D₂SO₄) δ = 8.12 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, CH), **8.15** (d, ³J = 8.6 Hz, 1H, CH), **8.34** (s, 2H, CH), 8.35 (s, 2H, CH), 9.01 (s, 2H, CH), **8.03** (s, 2H, CH).

Darstellung des Dicyclohexylperylens **88a**^[172]



Eine Suspension von **87a** und **87b** (1.0 g, 1.81 mmol), Cyclohexylamin (0.53 g, 5.34 mmol) und Essigsäure (0.53 g, 8.77 mmol) wurde unter Argonatmosphäre in DMA (20 mL) gelöst und bei 100 °C für sechs Stunden gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Methanol (100 mL) gewaschen und gefriergetrocknet. Der erhaltene ziegelrote Niederschlag wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, Dichlormethan) wobei das Gemisch aus **88a** und **88b** in einem Verhältnis von

89:11 % erhalten wurde. Zur Trennung des Gemisches wurde umkristallisiert. Hierzu wurde der Feststoff in Dichlormethan (193 mL) gelöst und in eine Glasflasche filtriert. Das Dichlormethan wurde mit Methanol (230 mL) überschichtet und die Glasflasche gut verschlossen. Die Glasflasche blieb zwei Wochen bei Raumtemperatur stehen bis sich langsam ein roter Feststoff an der Phasengrenze bildete. Dieser wurde abfiltriert und gefriergetrocknet. Das gewünschte Produkt **88a** (524 mg, 0.74 mmol, 41 %) wurde als roter Feststoff erhalten.

R_f 0.73 (SiO₂, Dichlormethan).

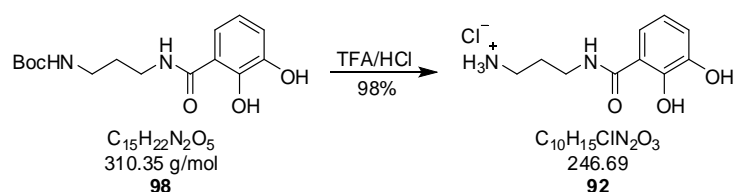
Smp. >220 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 1.45 (m, 6H, CH₂), 1.76 (d, ³J = 11.8 Hz, 6H, CH₂), 1.92 (d, ³J = 12.0 Hz, 4H, CH₂), 2.55 (m, 4H, CH₂), 5.03 (m, 2H, N-CH), 8.68 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, CH), 8.89 (s, 2H, CH), 9.48 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, CH).

FT-IR $\tilde{\nu}$ (ATR) [cm⁻¹] = 3111 (w), 2918 (s), 2851 (m), 1698 (s), 1654 (s), 1325 (s), 1236 (s), 982 (m), 823 (s), 682 (s).

7.6 BAUSTEINE FÜR HETERODITOPISCHE MONOMERE MIT CATECHOL UND HYDROXY-CHINOLINLIGANDEN

7.6.1 Die Entschützung des Liganden 92

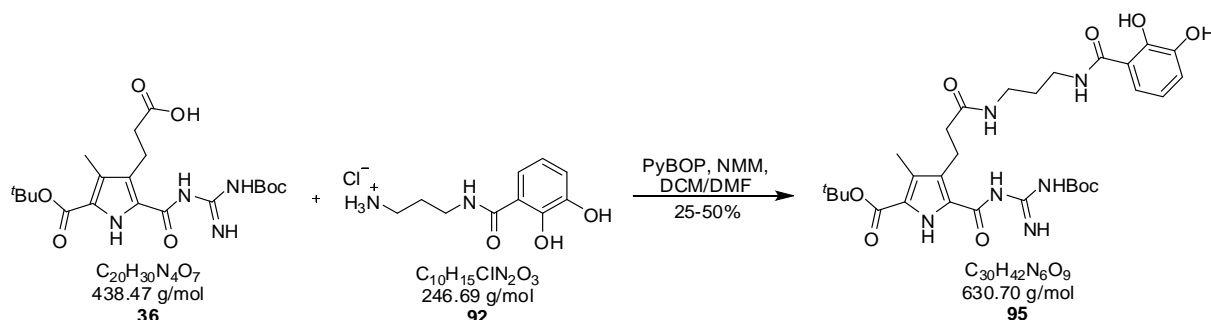


Das geschützte Catechol **98** (253 mg, 0.82 mmol) wurde in DCM (2 mL) gelöst. Anschließend wurde TFA (2 mL) zugegeben und für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel und überschüssiges TFA wurden unter vermindertem Druck entfernt. Zur Gefriertrocknung wurde das Rohprodukt in Wasser (5 mL) aufgenommen und mit 5%iger

Salzsäure (3 mL) versetzt. Das Produkt **92** (199 mg, 0.81 mmol, 98 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR: (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 1.83 (qn, 3J = 7.67 Hz, 2H, CH₂), 2.83 (t, 3J = 6.40 Hz, 2H, CH₂), 6.69 (t 3J = 7.92 Hz, , 2H, CH), 6.92 (d, 3J = 7.73, 1H, CH), 7.30 (d, 3J = 6.81 Hz, 1H, CH), 7.86 (bs, 3H, NH₃), 8.96 (t, 3J = 6.66 Hz, 1H, NH), 9.19 (bs, 1H, OH), 12.61 (s, 1H, OH).

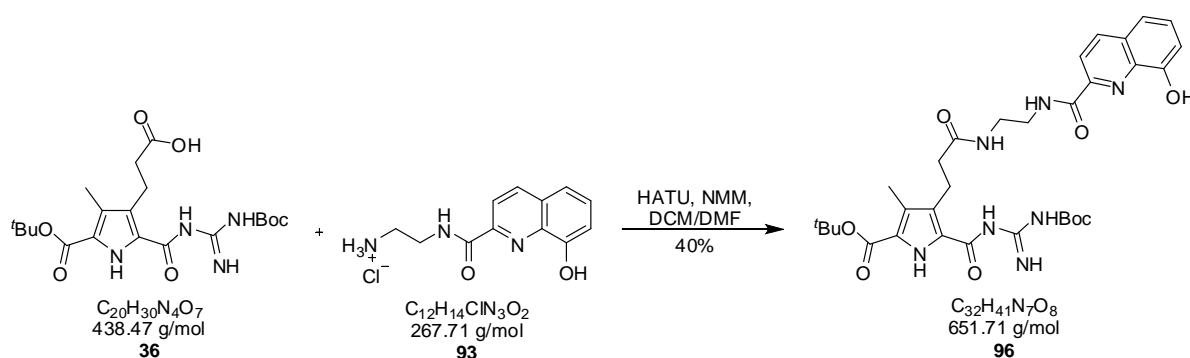
7.6.2 Die Darstellung des geschützten Zielmonomers **95** auf Basis des Catechol Liganden **92**



Die Carbonsäure **13** (55.0 mg, 0.125 mmol, 1 Äq.), PyBOP (85.0 mg, 0.163 mmol, 1.3 Äq.) und NMM (0.5 mL) wurden in DCM/DMF (V₁:V₂ = 5:2, 7 mL) gelöst und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der Ligand **92** (37.0 mg, 0.15 mmol, 1.2 Äq.) und NMM (0.5 mL) wurden in DMF (2 mL) gelöst und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die beiden Lösungen wurden vereinigt und für weitere 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das DCM wurde unter vermindertem Druck entfernt und anschließend auf die verbleibende Lösung Wasser (10 mL) gegossen. Der im Eisbad entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Es wurden 49 mg des Rohproduktes erhalten, was einer Ausbeute zwischen 25 und 50 % entspricht. Das aus dem Rohprodukt gemessene ¹H-NMR deutet auf die Existenz des Produktes **95** hin. Allerdings scheiterte die weitere säulenchromatographische Aufarbeitung (MPLC, SiO₂, Gradient: Essigester/Hexan = 0/10 → 10/0; RP-18, Gradient: Methanol/Wasser = 0/10 → 10/0).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ = 1.46 (s, 9H, $t\text{Bu}$), 1.51 (s, 9H, $t\text{Bu}$), 1.63 (m, 2H, Pyrrol- CH_2), 1.72 (m, 2H, CH_2), 2.16 (s, 3H, Pyrrol- CH_3), 2.27 (t, 3J = 7.62 Hz, 2H, CH_2), 2.94 (m, 2H, Pyrrol- CH_2), 3.25 (m, 2H, CH_2), 6.67 (t, 3J = 7.91, 1H, CH), 6.90 (d, 3J = 7.91 Hz, 1H, CH), 7.25 (d, 3J = 7.91 Hz, 1H, CH), 7.83 (bs, 1H, NH), 8.50 (bs, 1H, NH), 8.75 (bs, 1H, NH), 9.40 (bs, 1H, NH), 10.35 (s, 2H, OH).

7.6.3 Die Darstellung des geschützten Zielmonomers **96** auf Basis des Hydroxychinolin Liganden **93** mit flexiblem Linker



Die Carbonsäure **36** (50.0 mg, 0.11 mmol, 1 Äq.), HATU (52.0 mg, 0.14 mmol, 1.2 Äq.) und NMM (0.5 mL) wurden in DCM/DMF ($V_1:V_2 = 1:2$, 15 mL) gelöst und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der Ligand **93** (32 mg, 0.14 mmol, 1.2 Äq.) wurde zugegeben und die Lösung für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das DCM wurde unter vermindertem Druck entfernt und anschließend auf die verbleibende Lösung Wasser (50 mL) gegossen. Nach der Extraktion mit Diethylether (3 x 40 mL) wurden die organischen Phasen vereinigt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff säulenchromatographisch gereinigt (MPLC, SiO_2 , Essigster/Hexan = 4/1). Nach anschließender Gefriertrocknung konnte das gewünschte Produkt **96** als farbloser Feststoff (30.0 mg, 46.0 μmol , 40 %) erhalten werden.

R_f 0.36 (SiO_2 , Essigester/Cyclohexan = 4/1).

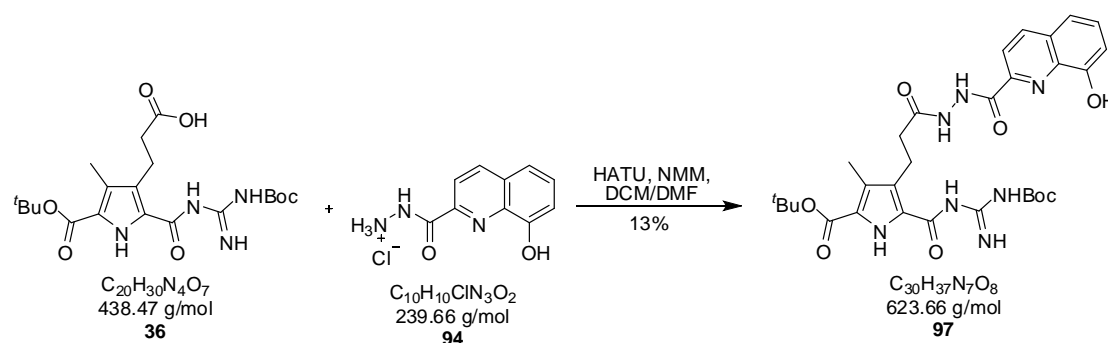
Smp. 127 °C.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 1.47 (s, 9H, *t*Bu), 1.52 (s, 9H, *t*Bu), 2.16 (s, 3H, CH₃), 2.27 (t, ³*J* = 7.41 Hz, 2H, CH₂), 2.96 (t, ³*J* = 7.09 Hz, 2H, CH₂), 3.22-3.28 (m, 2H, CH₂), 3.39 (t, ³*J* = 7.29 Hz, 2H, CH₂), 7.17 (dd, ³*J* = 7.52 Hz, ⁴*J* = 1.31 Hz, 1H, CH), 7.47 (dd, ³*J* = 8.22 Hz, ⁴*J* = 1.28 Hz, 1H, CH), 7.55 (t, ³*J* = 7.53 Hz, 1H, CH), 8.03 (t, ³*J* = 5.55 Hz, 1H, NH), (d, ³*J* = 8.51 Hz, 1H, CH), 8.49 (d, ³*J* = 8.63 Hz, 2H, CH und NH), 9.38 (bs, 1H, NH), 9.72 (t, ³*J* = 5.95 Hz, 1H, NH), 10.16 (bs, 1H, OH/NH), 10.25 (bs, 1H, OH/NH), 10.57 (bs, 1H, OH/NH).

MS (pos. ESI): *m/z* (%) = 674.29 (45) [M+Na]⁺, 652.30 (45) [M+H]⁺.

HR-MS (pos. ESI): *m/z* (%) = 674.2950 [M+Na]⁺ (berechnet für C₃₂H₄₁N₇NaO₈⁺: 674.2909).

7.6.3 Die Darstellung des geschützten Zielmonomers **97** auf Basis des Hydroxychinolin Liganden **94** mit starren Linker



Die Carbonsäure **36** (150 mg, 0.34 mmol, 1 Äq.), HATU (156 mg, 0.41 mmol, 1.2 Äq.) und NMM (1.5 mL) wurden in DCM/DMF (V₁:V₂ = 1:3, 12 mL) gelöst und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der Ligand **94** (90 mg, 0.37 mmol, 1.1 Äq.) wurde zugegeben und die Lösung für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das DCM wurde unter vermindertem Druck entfernt und anschließend auf die verbleibende Lösung Wasser (30 mL) gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und das getrocknete Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (MPLC, SiO₂, Essigster/Hexan = 4/1). Nach anschließender Gefriertrocknung konnte das gewünschte Produkt **97** als grünlicher Feststoff (27.0 mg, 43.3 µmol, 13 %) erhalten werden.

R_f	0.68 (SiO ₂ , Essigester/Cyclohexan = 4/1).
Smp.	92 °C.
¹H-NMR	(300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ = 1.43 (s, 9H, ^t Bu), 1.55 (s, 9H, ^t Bu), 2.26 (s, 3H, CH ₃), 2.92 (t, ³ J = 7.99 Hz, 2H, CH ₂), 3.27 (t, ³ J = 8.76 Hz, 2H, CH ₂), 7.63 (d, ³ J = 7.32 Hz, 1H, CH) 7.76 (t, ³ J = 8.95 Hz, 1H, CH), 8.02 (d, ³ J = 8.13 Hz, 1H, CH), 8.17 (d, ³ J = 9.76 Hz, 1H, CH), 8.48 (s, 1H, NH), 8.65(d, ³ J = 9.76 Hz, 1H, CH), 9.48 (s, 1H, NH), 10.23 (s, 1H, OH/NH), 10.42 (s, 1H, OH/NH).

8. ANHANG

8.1 ZUSÄTZLICHE ANGABEN UND DATEN ZU DEN DURCHGEFÜHRTEN MESSUNGEN

Zur leichteren Orientierung für den Leser wurden die aus den verschiedenen Messungen gewonnenen Daten nach den dazugehörigen Projekten sortiert.

8.1.1 Daten zum linearen Metallo-supramolekularen Polymer 26

DOSY-Daten für Vorstufe 53, Komplex 54, Monomer 27, Dimer 52•52, Komplex 55 und Polymer 26

Alle in dieser Arbeit mittels DOSY-NMR Technik bestimmten Diffusionskoeffizienten wurden mit Hilfe des Programms *Bruker Topspin 2* ermittelt.

Vorstufe 53			Komplex 54		
δ / [ppm]	D / [m ² /s]	log D / [m ² /s]	δ / [ppm]	D / [m ² /s]	log D / [m ² /s]
10,69	1,35E-10	-9,869	10,67	8,50E-11	-10,071
10,17	1,26E-10	-9,899	10,44	8,14E-11	-10,089
10,08	1,33E-10	-9,876	10,19	8,30E-11	-10,081
9,47	1,26E-10	-9,900	9,66	8,11E-11	-10,091
8,77	1,31E-10	-9,882	9,51	8,59E-11	-10,066
8,69	1,33E-10	-9,875	9,09	8,11E-11	-10,091
8,66	1,35E-10	-9,869	8,55	8,32E-11	-10,080
8,03	1,32E-10	-9,879	8,04	8,19E-11	-10,087
7,88	1,32E-10	-9,878	8,04	8,19E-11	-10,087
7,82	1,34E-10	-9,873	7,26	8,31E-11	-10,080
7,53	1,33E-10	-9,877	7,18	8,30E-11	-10,081
3,08	1,32E-10	-9,879	3,12	8,24E-11	-10,084
2,57	1,34E-10	-9,873	2,66	8,39E-11	-10,076
2,22	1,33E-10	-9,878	2,26	8,07E-11	-10,093
1,53	1,29E-10	-9,890	1,55	8,02E-11	-10,096
1,48	1,33E-10	-9,876	1,51	8,10E-11	-10,091

Monomer 27			Komplex 55		
δ / [ppm]	D / [m ² /s]	log D / [m ² /s]	δ / [ppm]	D / [m ² /s]	log D / [m ² /s]
12,05	1,34E-10	-9,873	12,11	1,34E-10	-9,873
11,96	1,27E-10	-9,896	12,02	1,27E-10	-9,896
10,19	1,28E-10	-9,893	10,42	1,28E-10	-9,893
8,99	4,26E-10	-9,371	9,65	4,26E-10	-9,371
8,92	1,40E-10	-9,854	9,1	1,40E-10	-9,854
8,85	1,20E-10	-9,919	8,55	1,20E-10	-9,919
8,41	1,29E-10	-9,888	8,04	1,29E-10	-9,888
8,11	1,31E-10	-9,883	7,26	1,31E-10	-9,883
7,82	1,26E-10	-9,898	7,21	1,26E-10	-9,898
3,06	1,28E-10	-9,892	3,08	1,28E-10	-9,892
2,59	1,31E-10	-9,883	2,65	1,31E-10	-9,883
2,26	1,25E-10	-9,903	2,22	1,25E-10	-9,903

Dimer 52•52			Polymer 26		
δ / [ppm]	D / [m ² /s]	log D / [m ² /s]	δ / [ppm]	D / [m ² /s]	log D / [m ² /s]
14,68	1,16E-10	-9,934	14,69	3,50E-11	-10,456
12,71	1,12E-10	-9,952	12,72	3,12E-11	-10,506
10,06	1,11E-10	-9,955	10,37	2,75E-11	-10,560
8,77	1,12E-10	-9,952	9,66	2,91E-11	-10,536
8,71	1,11E-10	-9,954	9,07	2,84E-11	-10,547
8,04	1,12E-10	-9,953	8,55	3,05E-11	-10,516
7,90	1,11E-10	-9,954	8,02	3,03E-11	-10,518
7,80	1,11E-10	-9,957	7,27	2,91E-11	-10,536
7,53	1,12E-10	-9,952	7,18	3,14E-11	-10,503
3,10	1,12E-10	-9,951	3,15	4,59E-11	-10,338
2,29	1,11E-10	-9,955	2,34	2,80E-11	-10,553

$$k_B = 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ Nm/K}^{[175]}, \eta_{\text{DMSO}} = 1.987 \cdot 10^{-3} \text{ Ns/m}^{2[176]}, T = 303.4 \text{ K}$$

Messdaten zur Viskosimetrie

Alle Viskositätsdaten in dieser Arbeit wurden mit dem Messgerät ViscoSystem™ AVS 370 und einer Mikro-Ubbelohde Kapillare Typ I, beides von SI Analytics, bestimmt. Die Messergebnisse wurden mit den Programmen *WinVisco* und *Verdünnungssoftware 370 VZ5860* ausgewertet.

Messdaten zum Titrationslauf des Dimers 52•52

Die Messungen wurden in DMSO bei 25°C durchgeführt.

Titrations- schritt	zu titrierte Äquivalente Eisen(II)	Gesamt- äquivalente Eisen(II)	Laufzeiten [s]					$\eta_{\text{rel.}} \approx t/t_0$
			1. Lauf	2. Lauf	3. Lauf	4. Lauf	Mittelwert	
1	0	0	182,18	182,21	181,56	182,16	182,03	1,0122
2	0,2	0,200	182,95	184,31	183,41	183,62	183,57	1,0208
3	0,2	0,400	184,8	186,1	185,69	185,36	185,49	1,0314
4	0,1	0,500	186,87	186,84	187,52	186,37	186,90	1,0393
5	0,05	0,550	187,73	187,2	187,27	187,16	187,34	1,0417
6	0,05	0,600	187,84	188,58	187,16	186,71	187,57	1,0430
7	0,05	0,650	187,37	188,9	186,54	187,54	187,59	1,0431
8	0,05	0,700	186,68	187,74	187,54	188,22	187,55	1,0428
9	0,1	0,800	188,69	187,22	187,32	186,67	187,48	1,0425
10	0,2	1,000	188,07	186,42	187,47	187,86	187,46	1,0423
11	0,25	1,250	189,16	186,64	187,59	186,26	187,41	1,0421
12	0,25	1,500	187,78	186,08	188,95	186,73	187,39	1,0420
13	0,25	2,000	187,73	187,44	187,99	186,24	187,35	1,0418

t_0 (DMSO) [s] = 179,84

Messdaten zur Reversibilität der zwitterionischen Bindungsstelle des Polymers **26**

Die Messungen wurden in DMSO bei 25°C durchgeführt.

Reversibilität der zwitterionischen Bindungsstelle des Polymers 26						
Schritte		1	2	3	4	5
Säure/Base Zugabe			100µl HCl	100 µl NaOH	100µl HCl	100 µl NaOH
Laufzeiten DMSO t [s]	1. Lauf	180,32	187,71	194,55	203,07	211,17
	2. Lauf	180,28	188,57	194,7	203,17	210,7
	3. Lauf	180,41	187,67	194,69	203,26	210,7
	Mittelwert t [s]	180,34	187,98	194,65	203,17	210,86
Laufzeiten Polymer 26 t [s]	1. Lauf	207,54	195,61	210,79	211,39	228,41
	2. Lauf	207,53	196,73	210,96	210,96	227,73
	3. Lauf	207,53	195,75	210,67	211,01	227,84
	Mittelwert t [s]	207,53	196,03	210,81	211,12	227,99
$\eta_{\text{rel.}} \approx t/t_0$		1,15081	1,04281	1,08302	1,03915	1,08127

Messdaten zur Temperaturabhängigkeit des Polymers **26**

Die Temperaturabhängigkeit des Polymers 26							
Temperatur [°C]		20	25	30	35	40	45
Laufzeiten DMSO t [s]	1. Lauf	199,23	179,84	164,23	151,69	138,98	129,44
	2. Lauf	198,79	179,91	164,24	151,54	138,98	129,17
	3. Lauf	199,14	179,77	164,35	151,57	139,46	129
	Mittelwert t [s]	199,05	179,84	164,27	151,60	139,14	129,20
Laufzeiten Polymer 26 t [s]	1. Lauf	233,3	209,25	189,22	172,9	158,41	144,76
	2. Lauf	233,19	208,61	189,48	173,08	157,76	145,09
	3. Lauf	233,67	208,85	189,08	173,01	157,36	145,09
	Mittelwert t [s]	233,39	208,90	189,26	173,00	157,84	144,98
$\eta_{\text{rel.}} \approx t/t_0$		1,17248	1,16161	1,15210	1,14114	1,13442	1,12211

Die Temperaturabhängigkeit des Polymers 26						
Temperatur [°C]		50	55	60	65	70
Laufzeiten DMSO t [s]	1. Lauf	119,32	111,41	104,42	97,51	91,94
	2. Lauf	119,55	111,59	104,65	97,65	91,94
	3. Lauf	119,35	111,38	104,24	97,71	91,94
	Mittelwert t [s]	119,41	111,46	104,44	97,62	91,94
Laufzeiten Polymer 26 t [s]	1. Lauf	133,02	123,65	114,77	106,55	100,1
	2. Lauf	133,25	122,8	114,82	106,73	100,27
	3. Lauf	133,35	122,78	114,94	106,59	100,09
	Mittelwert t [s]	133,21	123,08	114,84	106,62	100,15
$\eta_{\text{rel.}} \approx t/t_0$		1,11557	1,10422	1,09965	1,09219	1,08933

Messdaten zu den Verdünnungsreihen des Monomers **27**, Dimers **52•52**, Komplexes **55** und Polymers **26**

Die Messungen wurden in DMSO bei 30°C durchgeführt.

Verdünnungsreihe Monomer 27									
Messung	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
	Verdünnungs-	Verdünnungs-	Verdünnungs-	Verdünnungs-	Verdünnungs-	Verdünnungs-	Verdünnungs-	Verdünnungs-	Verdünnungs-
	lauf [s]	lauf [s]	lauf [s]	lauf [s]	lauf [s]	lauf [s]	lauf [s]	lauf [s]	lauf [s]
1	169,8	168,68	168,14	167,43	167	166,68	166,17	165,93	165,69
2	169,73	168,83	168,11	167,39	166,95	166,7	166,2	166,07	165,69
3	169,82	168,79	168,11	167,38	166,93	166,69	166,33	166,3	165,7
Mittelwert t [s]	169,78	168,77	168,12	167,40	166,96	166,69	166,23	166,10	165,69
c [M]	8,50E-03	6,61E-03	5,41E-03	4,25E-03	3,50E-03	2,98E-03	2,31E-03	1,89E-03	1,49E-03
$\eta_{rel.} \approx t/t_0$	1,02997	1,02380	1,01988	1,01551	1,01284	1,01120	1,00843	1,00762	1,00516

Verdünnungsreihe Monomer 27								t_0 (DMSO) [s]
Messung	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	
	Verdünnungs-	Verdünnungs-	Verdünnungs-	Verdünnungs-	Verdünnungs-	Verdünnungs-	Verdünnungs-	
	lauf [s]	lauf [s]	lauf [s]	lauf [s]	lauf [s]	lauf [s]	lauf [s]	
1	165,53	165,42	165,33	165,31	165,55	165,08	165,34	164,79
2	165,53	165,43	165,33	165,25	165,15	165,08	165,04	164,72
3	165,54	165,45	165,63	165,24	165,24	165,34	165,03	165,02
Mittelwert t [s]	165,53	165,43	165,43	165,27	165,31	165,17	165,14	164,84
c [M]	1,23E-03	1,04E-03	8,10E-04	6,63E-04	5,21E-04	4,29E-04	3,64E-04	
$\eta_{rel.} \approx t/t_0$	1,00419	1,00358	1,00356	1,00257	1,00285	1,00196	1,00178	

Verdünnungsreihe Komplex 55									
Messung	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
	Verdünnungs-	Verdünnungs-	Verdünnungs-	Verdünnungs-	Verdünnungs-	Verdünnungs-	Verdünnungs-	Verdünnungs-	Verdünnungs-
	lauf [s]	lauf [s]	lauf [s]	lauf [s]	lauf [s]	lauf [s]	lauf [s]	lauf [s]	lauf [s]
1	172,67	170,81	169,97	169,05	168,45	168,03	167,12	166,77	166,6
2	172,67	170,81	170,04	169,33	168,45	168,02	167,12	166,77	166,56
3	172,64	170,82	170,03	168,92	168,45	168,02	167,13	166,77	166,56
Mittelwert t [s]	172,66	170,81	170,01	169,10	168,45	168,02	167,12	166,77	166,57
c [M]	8,50E-03	6,61E-03	5,41E-03	4,25E-03	3,50E-03	2,98E-03	2,31E-03	1,89E-03	1,49E-03
$\eta_{rel.} \approx t/t_0$	1,04661	1,03542	1,03057	1,02503	1,02109	1,01851	1,01305	1,01091	1,00972

Verdünnungsreihe Komplex 55								t_0 (DMSO) [s]
Messung	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	
	Verdünnungs-	Verdünnungs-	Verdünnungs-	Verdünnungs-	Verdünnungs-	Verdünnungs-	Verdünnungs-	
	lauf [s]	lauf [s]	lauf [s]	lauf [s]	lauf [s]	lauf [s]	lauf [s]	
1	166,46	166,41	166,19	166,45	166,15	165,99	165,94	164,97
2	166,46	166,34	166,47	166,47	165,99	165,96	165,94	164,97
3	166,46	167,32	166,02	166,02	166,3	166,09	165,94	164,97
Mittelwert t [s]	166,46	166,69	166,23	166,31	166,15	166,01	165,94	164,97
c [M]	1,23E-03	1,04E-03	8,10E-04	6,63E-04	5,21E-04	4,29E-04	3,64E-04	
$\eta_{rel.} \approx t/t_0$	1,00903	1,01043	1,00762	1,00814	1,00713	1,00632	1,00588	

Verdünnungsreihe Dimer 52•52									
Messung	1. Verdünnungs- lauf [s]	2. Verdünnungs- lauf [s]	3. Verdünnungs- lauf [s]	4. Verdünnungs- lauf [s]	5. Verdünnungs- lauf [s]	6. Verdünnungs- lauf [s]	7. Verdünnungs- lauf [s]	8. Verdünnungs- lauf [s]	9. Verdünnungs- lauf [s]
1	166,19	164,91	164,7	165,03	164,65	164,91	164,44	164,32	164,18
2	165,38	164,93	164,7	165,17	164,58	164,81	164,73	164,59	164,2
3	165,3	164,92	164,7	164,96	164,92	164,55	164,93	164,64	164,21
Mittelwert t [s]	165,62	164,92	164,70	165,05	164,72	164,76	164,70	164,52	164,20
c [M]	3,40E-03	2,64E-03	2,16E-03	1,70E-03	1,40E-03	1,19E-03	9,25E-04	7,57E-04	5,95E-04
$\eta_{rel.} \approx t/t_0$	1,01373	1,00943	1,00808	1,01024	1,00818	1,00732	1,00697	1,00585	1,00389

Verdünnungsreihe Dimer 52•52			
Messung	10. Verdünnungs- lauf [s]	11. Verdünnungs- lauf [s]	t_0 (DMSO) [s]
1	164,43	164,1	163,84
2	164,14	164,09	163,4
3	164,1	164,1	162,91
Mittelwert t [s]	164,22	164,10	163,38
c [M]	4,90E-04	4,16E-04	
$\eta_{rel.} \approx t/t_0$	1,00406	1,00328	

Verdünnungsreihe Polymer 26									
Messung	1. Verdünnungs- lauf [s]	2. Verdünnungs- lauf [s]	3. Verdünnungs- lauf [s]	4. Verdünnungs- lauf [s]	5. Verdünnungs- lauf [s]	6. Verdünnungs- lauf [s]	7. Verdünnungs- lauf [s]	8. Verdünnungs- lauf [s]	9. Verdünnungs- lauf [s]
1	200,07	191,91	185,66	180,32	176,93	174,96	171,36	169,9	168,02
2	200,57	191,78	186,19	179,66	176,59	173,87	171,49	169,57	168,19
3	200,39	192,02	185,26	179,74	176,81	174,49	171,96	169,65	168,01
Mittelwert t [s]	172,66	170,81	170,01	169,10	168,45	168,02	167,12	166,77	166,57
c [M]	8,50E-03	6,61E-03	5,41E-03	4,25E-03	3,50E-03	2,98E-03	2,31E-03	1,89E-03	1,49E-03
$\eta_{rel.} \approx t/t_0$	1,22414	1,17257	1,13469	1,09927	1,08015	1,06587	1,04854	1,03695	1,02697
$\eta_{spez.} \approx t/t_0 - 1$	0,22414	0,17257	0,13469	0,09927	0,08015	0,06587	0,04854	0,03695	0,02697

Verdünnungsreihe Polymer 26									
Messung	10. Verdünnungs- lauf [s]	11. Verdünnungs- lauf [s]	12. Verdünnungs- lauf [s]	13. Verdünnungs- lauf [s]	14. Verdünnungs- lauf [s]	15. Verdünnungs- lauf [s]	16. Verdünnungs- lauf [s]	17. Verdünnungs- lauf [s]	18. Verdünnungs- lauf [s]
1	167,31	166,78	166,07	165,59	165,03	164,87	164,55	164,45	164,38
2	167,09	167,14	165,95	165,47	165,04	164,69	164,73	164,49	164,34
3	168,22	166,64	166,39	165,5	165,03	164,75	164,47	164,47	164,63
Mittelwert t [s]	166,46	166,69	166,23	166,31	166,15	166,01	165,94	164,47	164,45
c [M]	1,23E-03	1,04E-03	8,10E-04	6,63E-04	5,21E-04	4,29E-04	3,64E-04	2,83E-04	2,32E-04
$\eta_{rel.} \approx t/t_0$	1,02371	1,01951	1,01513	1,01137	1,00838	1,00678	1,00564	1,00495	1,00483
$\eta_{spez.} \approx t/t_0 - 1$	0,02371	0,01951	0,01513	0,01137	0,00838	0,00678	0,00564	0,00495	0,00483

Verdünnungsreihe Polymer 26					
Messung	19. Verdünnungs- lauf [s]	20. Verdünnungs- lauf [s]	21. Verdünnungs- lauf [s]	22. Verdünnungs- lauf [s]	t_0 (DMSO) [s]
1	164,33	164,36	164,22	164,17	163,67
2	164,28	164,15	164,19	164,1	163,67
3	164,26	164,24	164,1	164,12	163,64
Mittelwert t [s]	164,29	164,25	164,17	164,13	163,66
c [M]	1,82E-04	1,50E-04	1,28E-04	1,11E-04	
$\eta_{rel.} \approx t/t_0$	1,00385	1,00360	1,00313	1,00285	
$\eta_{spez.} \approx t/t_0 - 1$	0,00385	0,00360	0,00313	0,00285	

Messdaten zur Transmissionselektronenmikroskopie

Alle Bilder in dieser Arbeit aus der Transmissionselektronenmikroskopie wurden mit einem Philips CM 200 FEG TEM Gerät aufgenommen, das mit einer „Super Twin Lens“ ausgestattet war. Die Beschleunigungsspannung betrug 200 kV. Die Auswertung der Bilder erfolgte per Hand vom entwickelten Photobild.

Messdaten zum Polymer 26 bei 0.1 mM					
Lfd. Nr.: N	Durchmesser x [nm]	absolute Fehler v [nm]	Lfd. Nr.: N	Durchmesser x [nm]	absolute Fehler v [nm]
1	3,5	-0,33	19	3	-0,83
2	3	-0,83	20	2,5	-1,33
3	6	2,17	21	3,5	-0,33
4	6,5	2,67	22	4	0,17
5	5	1,17	23	3	-0,83
6	3	-0,83	24	3	-0,83
7	3	-0,83	25	5	1,17
8	4	0,17	26	4	0,17
9	3	-0,83	27	2	-1,83
10	4	0,17	28	2,5	-1,33
11	4	0,17	29	4	0,17
12	5	1,17	30	3	-0,83
13	4	0,17	31	3	-0,83
14	5	1,17	32	4	0,17
15	4	0,17	33	3,5	-0,33
16	3,5	-0,33	34	3	-0,83
17	4	0,17	35	3,5	-0,33
18	4	0,17			

Berechneter Mittelwert \bar{x} mit Standardabweichung $\delta(x)$:

$$\bar{x} \pm \delta(x) = 3.75 \pm 0.58 \text{ nm}$$

Verwendete Formeln:

Mittelwert \bar{x} (Gleichung 8.1)

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

Standardabweichung $\delta(x)$ (Gleichung 8.2)

$$\delta(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N v_i^2}{(N-1)}}$$

Messdaten zur Rasterkraftmikroskopie

Alle Bilder aus der Rasterkraftmikroskopie in dieser Arbeit wurden mit einem Veeco Multimode™ Nanoscope® IV Rastersondenmikroskop im intermittierenden Modus gemessen. Die Auswertung der Bilder und Strukturen erfolgte mit Hilfe der Software NanoScope III V5.30r1.

Messdaten zur Verbindung 26 bei 0.15 mM, Mica, 4000 U/min				
Lfd. Nr.: N	sphärische Strukturen (Ringsysteme)			
	Durchmesser		Höhe	
	Durchmesser x [nm]	absolute Fehler v [nm]	Höhe x [nm]	absolute Fehler v [nm]
1	12,02	-2,44	0,69	-0,52
2	12,81	-1,65	0,77	-0,45
3	12,82	-1,64	1,17	-0,04
4	13,62	-0,84	1,49	0,28
5	12,02	-2,44	1,18	-0,03
6	12,02	-2,44	1,09	-0,12
7	17,63	3,17	1,40	0,19
8	12,82	-1,64	1,17	-0,04
9	10,42	-4,04	1,12	-0,10
10	15,23	0,76	1,25	0,04
11	16,89	2,43	1,37	0,15
12	12,02	-2,44	1,12	-0,09
13	13,70	-0,76	1,23	0,02
14	12,65	-1,82	1,33	0,12
15	13,70	-0,76	1,10	-0,11
16	13,70	-0,76	0,85	-0,36
17	18,97	4,51	1,44	0,22
18	14,76	0,30	1,26	0,05
19	17,24	2,78	1,12	-0,09
20	16,53	2,06	1,52	0,31
21	17,71	3,25	1,21	-0,01
22	18,52	4,06	0,96	-0,25
23	24,65	10,19	1,35	0,14
24	10,54	-3,92	1,37	0,16
25	14,76	0,30	1,28	0,07
26	12,87	-1,59	1,10	-0,12
27	14,22	-0,24	1,07	-0,14
28	14,22	-0,24	1,53	0,32
29	12,19	-2,27	1,17	-0,05
30	16,53	2,06	0,99	-0,22
31	10,16	-4,30	1,29	0,08
32	12,22	-2,25	1,50	0,29
33	19,40	4,94	1,43	0,22
34	12,22	-2,25	1,29	0,08
35	14,37	-0,09	1,20	-0,01

Berechneter Mittelwert \bar{x} (Gl. 7.1) mit Standardabweichung $\delta(x)$ (Gl.7.2):

Durchmesser: $\bar{x} \pm \delta(x) = 14.5 \pm 3.04$ nm

Höhe: $\bar{x} \pm \delta(x) = 1.21 \pm 0.20$ nm

Messdaten zur Verbindung 26 bei 0.15 mM, Mica, 4000 U/min				
Lfd. Nr.: N	Polymere			
	Breite		Höhe	
	Breite x [nm]	absolute Fehler v [nm]	Höhe x [nm]	absolute Fehler v [nm]
1	11,77	-1,60	1,23	0,09
2	14,71	1,34	1,02	-0,11
3	13,37	0,00	0,73	-0,40
4	16,18	2,81	1,22	0,09
5	13,24	-0,13	1,29	0,16
6	14,71	1,34	1,13	-0,01
7	11,77	-1,60	0,96	-0,17
8	11,77	-1,60	1,04	-0,10
9	13,24	-0,13	0,99	-0,15
10	14,71	1,34	1,19	0,06
11	11,77	-1,60	0,69	-0,44
12	13,32	-0,05	1,29	0,16
13	13,70	0,34	1,23	0,09
14	14,76	1,39	1,33	0,20
15	14,76	1,39	1,19	0,05
16	13,70	0,34	1,34	0,21
17	9,49	-3,88	1,02	-0,12
18	13,70	0,34	1,24	0,10
19	11,60	-1,77	1,01	-0,12
20	16,18	2,81	1,39	0,25
21	14,71	1,34	1,09	-0,04
22	13,24	-0,13	1,05	-0,09
23	11,71	-1,66	1,22	0,08
24	11,77	-1,60	1,20	0,06
25	11,77	-1,60	1,15	0,02
26	13,24	-0,13	1,10	-0,04
27	13,24	-0,13	1,14	0,01
28	11,81	-1,56	1,24	0,10
29	14,71	1,34	0,74	-0,39
30	13,55	0,18	0,62	-0,52
31	12,87	-0,50	0,96	-0,18
32	12,65	-0,72	0,90	-0,23
33	14,71	1,34	0,94	-0,20
34	13,55	0,18	0,96	-0,18
35	14,76	1,39	1,35	0,22
36	12,65	-0,72	1,10	-0,04
37	14,76	1,39	1,26	0,12
38	13,70	0,34	1,14	0,01
39	15,81	2,44	1,39	0,26
40	14,76	1,39	1,47	0,34
41	13,70	0,34	1,18	0,05
42	12,65	-0,72	1,30	0,17
43	11,60	-1,77	1,50	0,37
44	13,70	0,34	1,16	0,02
45	12,65	-0,72	1,16	0,03
46	13,70	0,34	1,26	0,13
47	13,62	0,25	1,22	0,08
48	12,38	-0,99	1,10	-0,03
49	13,62	0,25	1,07	-0,06
50	12,38	-0,99	1,21	0,08

Berechneter Mittelwert \bar{x} (Gl. 7.1) mit Standardabweichung $\delta(x)$ (Gl.7.2):

Breite: $\bar{x} \pm \delta(x) = 13.4 \pm 1.35 \text{ nm}$

Höhe: $\bar{x} \pm \delta(x) = 1.13 \pm 0.92 \text{ nm}$

Messdaten zur Verbindung 26 bei 0.2 mM, Mica, 8000 U/min				
Lfd. Nr.: N	Polymere			
	Breite		Höhe	
	Breite x [nm]	absolute Fehler v	Höhe x [nm]	absolute Fehler v
1	13,28	1,05	1,06	0,02
2	10,33	-1,90	1,01	-0,02
3	11,07	-1,16	0,99	-0,04
4	10,33	-1,90	0,74	-0,30
5	11,81	-0,42	1,13	0,09
6	11,81	-0,42	1,01	-0,03
7	11,07	-1,16	1,26	0,22
8	14,03	1,79	1,10	0,07
9	11,07	-1,16	1,10	0,06
10	14,03	1,79	1,22	0,19
11	11,81	-0,42	0,94	-0,10
12	11,07	-1,16	1,14	0,10
13	12,55	0,32	1,07	0,03
14	12,55	0,32	1,02	-0,02
15	11,81	-0,42	0,98	-0,06
16	14,03	1,79	1,03	-0,01
17	12,55	0,32	0,98	-0,06
18	12,55	0,32	0,88	-0,16
19	14,03	1,79	1,12	0,08
20	12,45	0,22	0,93	-0,11
21	11,72	-0,51	1,06	0,03
22	11,72	-0,51	0,78	-0,26
23	12,45	0,22	0,96	-0,08
24	12,55	0,32	0,98	-0,06
25	11,81	-0,42	1,09	0,06
26	11,81	-0,42	1,08	0,04
27	12,55	0,32	1,00	-0,04
28	11,81	-0,42	1,08	0,04
29	13,29	1,06	1,14	0,10
30	12,55	0,32	0,98	-0,05
31	13,29	1,06	1,36	0,32
32	13,67	1,44	1,12	0,08
33	10,03	-2,20	1,05	0,02
34	11,85	-0,38	0,93	-0,10
35	12,77	0,53	0,99	-0,05

Berechneter Mittelwert \bar{x} (Gl. 7.1) mit Standardabweichung $\delta(x)$ (Gl.7.2):

Breite: $\bar{x} \pm \delta(x) = 12.2 \pm 1.06 \text{ nm}$

Höhe: $\bar{x} \pm \delta(x) = 1.04 \pm 0.12 \text{ nm}$

Messdaten zur Verbindung 26 bei 0.2 mM, Mica, 8000 U/min				
Lfd. Nr.: N	sphärische Strukturen (Ringsysteme)			
	Durchmesser		Höhe	
	Durchmesser x	absolute Fehler v	Höhe x [nm]	absolute Fehler v
1	14,03	-2,25	1,02	-0,03
2	11,81	-4,47	1,07	0,02
3	15,50	-0,78	1,21	0,16
4	22,88	6,61	1,03	-0,02
5	18,45	2,18	1,05	0,00
6	14,03	-2,25	1,17	0,12
7	14,03	-2,25	1,15	0,10
8	11,81	-4,47	1,04	-0,01
9	28,05	11,77	1,09	0,04
10	10,33	-5,94	1,33	0,28
11	11,81	-4,47	1,21	0,15
12	11,31	-4,96	1,09	0,03
13	13,29	-2,99	1,14	0,09
14	20,67	4,39	1,24	0,19
15	16,98	0,70	1,15	0,09
16	19,93	3,65	1,19	0,14
17	16,24	-0,04	1,93	0,88
18	14,03	-2,25	1,09	0,04
19	16,24	-0,04	1,03	-0,02
20	14,76	-1,51	1,14	0,09
21	16,24	-0,04	1,13	0,07
22	18,45	2,18	1,24	0,19
23	16,24	-0,04	1,10	0,05
24	12,55	-3,73	1,19	0,14
25	21,41	5,13	1,10	0,05
26	28,05	11,77	0,95	-0,11
27	11,81	-4,47	1,02	-0,03
28	14,76	-1,51	1,04	-0,01
29	11,07	-5,21	1,00	-0,05
30	16,98	0,70	1,23	0,18
31	18,45	2,18	1,13	0,08
32	18,45	2,18	1,24	0,19
33	16,98	0,70	1,15	0,10
34	17,72	1,44	1,12	0,07
35	20,67	4,39	1,15	0,10
36	11,81	-4,47	0,97	-0,08
37	14,76	-1,51	1,09	0,03
38	22,88	6,61	0,14	-0,91
39	15,50	-0,78	0,11	-0,94
40	12,55	-3,73	0,11	-0,94
41	14,03	-2,25	1,00	-0,05
42	15,38	-0,90	1,31	0,26
43	20,57	4,29	1,23	0,18
44	19,78	3,50	1,39	0,33
45	16,12	-0,16	1,09	0,04
46	12,45	-3,83	1,07	0,02
47	12,45	-3,83	1,07	0,02
48	16,11	-0,16	1,07	0,02
49	16,85	0,57	1,08	0,03
50	16,66	0,38	0,91	-0,15

Berechneter Mittelwert \bar{x} (Gl. 7.1) mit Standardabweichung $\delta(x)$ (Gl.7.2):

Durchmesser: $\bar{x} \pm \delta(x) = 16.3 \pm 2.96 \text{ nm}$

Höhe: $\bar{x} \pm \delta(x) = 1.05 \pm 0.28 \text{ nm}$

Messdaten zur kryogenen Transmissionselektronenmikroskopie

Messdaten zum Polymer 26				Messdaten zum Polymer 26			
Nr.	Länge [nm]	Polymerisationsgrad		Nr.	Länge [nm]	Polymerisationsgrad	
		Molekular- gewicht [g/mol]	Anzahl N der Monomere			Molekular- gewicht [g/mol]	Anzahl N der Monomere
1	52,8	18326	28	41	35,1	12183	19
2	21,6	7497	11	42	54,6	18951	29
3	36	12495	19	43	19,5	6768	10
4	31,2	10829	17	44	35,1	12183	19
5	31,2	10829	17	45	46,8	16243	25
6	45,6	15827	24	46	19,5	6768	10
7	21,6	7497	11	47	21,6	7497	11
8	33,6	11662	18	48	33,6	11662	18
9	28,8	9996	15	49	31,2	10829	17
10	36	12495	19	50	24	8330	13
11	38,4	13328	20	51	43,2	14994	23
12	43,2	14994	23	52	26,4	9163	14
13	45,6	15827	24	53	26,4	9163	14
14	43,2	14994	23	54	36	12495	19
15	36	12495	19	55	16,8	5831	9
16	33,6	11662	18	56	26,4	9163	14
17	40,8	14161	22	57	14,4	4998	8
18	40,8	14161	22	58	28,8	9996	15
19	36	12495	19	59	36	12495	19
20	38,4	13328	20	60	31,2	10829	17
21	31,2	10829	17	61	28,8	9996	15
22	36	12495	19	62	40,8	14161	22
23	26,4	9163	14	63	21,6	7497	11
24	28,8	9996	15	64	24	8330	13
25	33,6	11662	18	65	36	12495	19
26	40,8	14161	22	66	31,2	10829	17
27	21,6	7497	11	67	26,4	9163	14
28	40,8	14161	22	68	38,4	13328	20
29	28,8	9996	15	69	60	20825	32
30	36	12495	19	70	43,2	14994	23
31	28,8	9996	15	71	33,6	11662	18
32	26,4	9163	14	72	36	12495	19
33	31,2	10829	17	73	33,6	11662	18
34	38,4	13328	20	74	36	12495	19
35	43,2	14994	23	75	38,4	13328	20
36	33,6	11662	18	76	21,6	7497	11
37	50,7	17597	27	77	48	16660	26
38	39	13536	21	78	38,4	13328	20
39	19,5	6768	10	79	38,4	13328	20
40	31,2	10829	17	80	43,2	14994	23

Berechneter Mittelwert \bar{x} (Gl. 7.1) mit Standardabweichung $\delta(x)$ (Gl.7.2):

Länge: $\bar{x} \pm \delta(x) = 34.1 \pm 8.94 \text{ nm}$

Molekulargewicht: $\bar{x} \pm \delta(x) = 11821 \pm 3102$ g/mol

Anzahl der Monomere: $\bar{x} \pm \delta(x) = 18 \pm 5$

Dynamische Lichtstreuung

Die Proben wurden bei 20 °C mit einem ALV 5000 Korrelator mit 320 Kanälen (ALV Langen, Deutschland) und einem IR-Laser (Schäfter + Kirchhoff-Laser Diode mit Singlemode-Glasfaser- und Gauß-Profil) mit einer Wellenlänge von $\lambda = 831,5$ nm und 80 mW Ausgangsleistung in Hellma Quarzküvetten mit 2 cm Innendurchmesser gemessen. Das gestreute Licht wurde durch einen Strahlteiler verteilt (ca. 55:45) und die dabei erhaltenen Lichtfraktionen von einem Photomultiplier detektiert. Die beiden Signale wurden kreuzkorreliert um elektronisches Rauschen zu eliminieren. Die Messungen wurden bei einem Streuwinkel von 90° durchgeführt. Die Zeit Autokorrelationsfunktion des gestreuten Lichts wurde über die Siegert Beziehung in die elektrische Feld Autokorrelationsfunktion überführt, die dann durch inverse Laplace-Transformation mit Hilfe des Programms *CONTIN* analysiert wurde. Der Diffusionskoeffizient wurde aus der inversen Relaxationszeit berechnet, woraus anschließend der hydrodynamische Radius über die Stokes-Einstein-Beziehung aus dem Diffusionskoeffizient erhalten werden konnte. Es wurden Polymerlösungen **26** der Konzentrationen 0.1 mM, 0.5 mM und 6 mM untersucht, wobei die Streuintensität der 0.1 mM Lösung nicht ausreichende, um durch DLS analysiert zu werden.

Kleinwinkelneutronenstreuung

Die Proben für die Kleinwinkelneutronenstreuung wurden bei einer Konzentration von 2.5 g L⁻¹ (deutertem DMSO) in Quarz-Zellen (optische Qualität) gemessen. Die Messungen wurden am FRM II in München am KWS 1 des Forschungszentrums Jülichs durchgeführt. Hierzu wurden drei Konfigurationen von Neutronenwellenlänge λ und Proben-Detektor Abstand d verwendet ($\lambda = 0.45$ nm / $d = 1.6$ m, $\lambda = 0.45$ nm / $d = 7.6$ m und $\lambda = 1.2$ nm / $d = 7.6$ m). Die Streukurve $I(q)$ wurde in die gemittelte dreidimensionale Paarabstandsverteilungsfunktion $P(r)$ über folgenden Zusammenhang Fourier transformiert (Gleichung 7.3).

$$I(q) = 4\pi \int_{r=0}^{\infty} P(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr$$

Wobei r den radialen Abstand und q den Streuvektor darstellt. Die Auswertung der Daten erfolgte mit Hilfe des Programms *ITP (indirekte Transformation zur Berechnung von $P(r)$)* von Otto Glatter.

8.1.2 Daten zu den Bausteinen des verzweigten Metallo-supramolekularen Polymers 33

DOSY-Daten für Vorstufe 38 und Komplex 61

Vorstufe 38			Komplex 61		
δ / [ppm]	D / [m^2/s]	$\log D$ / [m^2/s]	δ / [ppm]	D / [m^2/s]	$\log D$ / [m^2/s]
10,64	1,83E-10	-9,738	8,74	9,61E-11	-10,017
10,51	1,74E-10	-9,759	8,58	9,51E-11	-10,022
8,68	1,76E-10	-9,755	8,23	9,44E-11	-10,025
8,56	1,73E-10	-9,762	7,53	9,56E-11	-10,019
8,49	1,78E-10	-9,750	7,38	9,52E-11	-10,022
8,38	1,74E-10	-9,759	2,97	1,00E-10	-10,000
8,28	1,75E-10	-9,756	2,15	1,05E-10	-9,978
7,94	1,82E-10	-9,739	1,51	9,79E-11	-10,009
7,45	1,80E-10	-9,746	1,45	1,04E-10	-9,983
7,16	1,80E-10	-9,745			
4,35	1,79E-10	-9,748			
3,01	1,79E-10	-9,748			
2,41	1,80E-10	-9,745			
2,16	1,76E-10	-9,754			
1,53	1,76E-10	-9,754			
1,46	1,76E-10	-9,755			

Messdaten zu den Verdünnungsreihen des Monomers 31 und des Polymers 33

Die Messungen wurden in DMSO bei 30°C durchgeführt.

Verdünnungsreihe Monomer 31										
Messung	Verdünnungslauf									t_0 (DMSO)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1	169,39	168,87	168,43	167,62	167,38	166,97	166,76	165,92	165,46	165,72
2	169,64	168,91	168,29	167,84	167,55	167,09	166,65	165,81	165,46	166,35
3	169,48	168,85	168,38	167,67	167,71	166,9	166,38	166,86	165,46	166,22
Mittelwert t [s]	169,50	168,88	168,37	167,71	167,55	166,99	166,60	166,20	165,46	166,10
c [M]	8,50E-03	6,61E-03	5,41E-03	4,25E-03	3,50E-03	2,98E-03	2,31E-03	1,49E-03	3,64E-04	
$\eta_{rel.} \approx t/t_0$	1,02051	1,01674	1,01367	1,00971	1,00873	1,00536	1,00301	1,00060	0,99617	

Verdünnungsreihe Polymer 33										
Messung	Verdünnungslauf									t_0 (DMSO)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1	174,64	171,79	167,81	167,15	166,68	166,87	166,48	166,08	165,74	164,72
2	174,85	173,64	167,87	167,87	166,6	167,31	166,57	166	164,94	165,02
3	174	169,57	170,39	168,21	168,01	166,57	166,46	165,96	166,04	166,12
Mittelwert t [s]	174,50	171,67	168,69	167,74	167,10	166,92	166,50	166,01	165,57	165,29
c [M]	8,50E-03	6,61E-03	5,41E-03	4,25E-03	3,50E-03	2,98E-03	2,31E-03	1,49E-03	3,64E-04	
$\eta_{rel.} \approx t/t_0$	1,05570	1,03858	1,02057	1,01484	1,01093	1,00984	1,00734	1,00438	1,00171	

8.1.3 Daten zu den Bausteinen für Y-förmige Monomere

Messdaten zur Rasterkraftmikroskopie

Messdaten zum Verbindung 68 bei 0.1 mM, Silizium, 4000 U/min					
Durchmesser der sphärischen Strukturen (Ringsysteme)					
Lfd. Nr.: N	Durchmesser x [nm]	absolute Fehler v [nm]	Lfd. Nr.: N	Durchmesser x [nm]	absolute Fehler v [nm]
1	12,47	12,47	16	17,28	2,47
2	13,19	13,19	17	13,77	-1,03
3	9,16	-5,64	18	13,43	-1,38
4	17,54	2,74	19	13,66	-1,15
5	9,82	-4,99	20	13,19	-1,61
6	12,96	-1,85	21	15,87	1,06
7	11,70	-3,11	22	14,22	-0,59
8	15,87	1,06	23	9,82	-4,99
9	14,43	-0,37	24	12,22	-2,59
10	20,49	5,68	25	13,99	-0,81
11	16,26	1,45	26	11,56	-3,24
12	13,31	-1,49	27	19,47	4,67
13	12,34	-2,46	28	23,32	8,52
14	14,11	-0,70	29	11,70	-3,11
15	16,63	1,83	30	17,18	2,38

Messdaten zum Verbindung 68 bei 0.1 mM, Silizium, 4000 U/min					
Durchmesser der sphärischen Strukturen (Ringsysteme)					
Lfd. Nr.: N	Durchmesser x [nm]	absolute Fehler v [nm]	Lfd. Nr.: N	Durchmesser x [nm]	absolute Fehler v [nm]
31	9,33	-5,47	81	17,63	2,83
32	14,75	-0,05	82	18,99	4,19
33	18,49	3,69	83	16,91	2,11
34	11,83	-2,98	84	16,31	1,51
35	13,66	-1,15	85	19,23	4,43
36	9,66	-5,15	86	20,41	5,61
37	15,47	0,67	87	16,45	1,64
38	18,49	3,69	88	19,72	4,92
39	16,45	1,64	89	11,96	-2,85
40	10,72	-4,08	90	21,01	6,21
41	12,09	-2,72	91	11,96	-2,85
42	13,31	-1,49	92	13,43	-1,38
43	17,63	2,83	93	12,71	-2,09
44	18,41	3,60	94	14,11	-0,70
45	10,13	-4,68	95	14,65	-0,16
46	15,67	0,87	96	10,28	-4,52
47	16,91	2,11	97	10,43	-4,37
48	16,35	1,55	98	12,96	-1,85
49	15,87	1,06	99	12,59	-2,21
50	10,28	-4,52	100	11,43	-3,38
51	19,23	4,43	101	11,15	-3,65
52	16,06	1,26	102	14,22	-0,59
53	17,18	2,38	103	13,99	-0,81
54	14,22	-0,59	104	14,32	-0,48
55	14,32	-0,48	105	10,28	-4,52
56	15,06	0,26	106	17,72	2,92
57	19,15	4,35	107	14,75	-0,05
58	19,63	4,83	108	17,98	3,18
59	12,84	-1,97	109	11,70	-3,11
60	13,43	-1,38	110	18,83	4,02
61	9,66	-5,15	111	17,54	2,74
62	9,82	-4,99	112	14,75	-0,05
63	11,01	-3,79	113	12,22	-2,59
64	16,45	1,64	114	20,71	5,91
65	10,58	-4,22	115	22,37	7,57
66	12,47	-2,34	116	11,01	-3,79
67	13,66	-1,15	117	15,77	0,97
68	14,22	-0,59	118	20,41	5,61
69	14,54	-0,26	119	16,91	2,11
70	17,89	3,09	120	15,87	1,06
71	15,65	0,85	121	12,09	-2,72
72	11,83	-2,98	122	12,71	-2,09
73	17,89	3,09	123	14,32	-0,48
74	15,97	1,16	124	15,67	0,87
75	14,75	-0,05	125	11,96	-2,85
76	18,66	3,86	126	10,87	-3,94
77	15,27	0,47	127	14,43	-0,37
78	14,86	0,05	128	12,84	-1,97
79	16,73	1,92	129	14,86	0,05
80	14,86	0,05	130	16,54	1,74

Messdaten zum Verbindung 68 bei 0.1 mM, Silizium, 4000 U/min					
Durchmesser der sphärischen Strukturen (Ringsysteme)					
Lfd. Nr.: N	Durchmesser x [nm]	absolute Fehler v [nm]	Lfd. Nr.: N	Durchmesser x [nm]	absolute Fehler v [nm]
131	11,96	-2,85	136	16,45	1,64
132	14,65	-0,16	137	16,82	2,02
133	17,18	2,38	138	17,45	2,65
134	14,11	-0,70	139	13,99	-0,81
135	21,16	6,35	140	12,47	-2,34

Berechneter Mittelwert \bar{x} (Gl. 7.1) mit Standardabweichung $\delta(x)$ (Gl.7.2):

Durchmesser: $\bar{x} \pm \delta(x) = 14.8 \pm 3.06$ nm

8.2 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] www.bmbf.de
- [2] www.plasticseurope.org
- [3] www.bayermaterialsscience.de/internet/global_portal_cms.nsf/id/home_de
- [4] S. K. Ghosh (Hrsg.), *Self-healing Materials*, 1. Auflage, WILEY-VCH Verlag, **2009**.
- [5] W. Kaiser, *Kunststoffchemie für Ingenieure*, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, **2007**.
- [6] A. Ciferri (Hrsg.), *Supramolecular Polymers*, zweite Auflage, Taylor & Francis Group, **2005**.
- [7] A. W. Bosman, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Materials Today* **2004**, April, 34-39.
- [8] V. Rotello, S. Thayumanavan (Hrsg.), *Molecular Recognition and Polymers*, 1. Auflage, John Wiley & Sons, **2008**.
- [9] T. F. A. de Greef, E. W. Meijer, *Nature* **2008**, 453, 171-173.
- [10] www.suprapolix.com
- [11] V. Palermo, P. Samori, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4510-4514.
- [12] K. Müllen, *Akademie-Journal* **2003**, 1, 26-30.
- [13] L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E.W. Meijer, *MRS BULLETIN* **2000**, April, 49-53.
- [14] A. W. Bosman, L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Macromol. Symp.* **2003**, 201, 143-154.
- [15] A. T. ten Cate, R. P. Sijbesma, *Macromol. Rapid. Commun.* **2002**, 23, 1094-1112.
- [16] L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 4071-4097.

-
- [17] J. S. Moore, *Curr. Op. Coll. & Int. Sci.* **1999**, 4, 108-116.
- [18] M. J. Serpe, S. L. Craig, *Langmuir* **2007**, 23, 1626-1634.
- [19] C. A. Hunter, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 7624–7636.
- [20] W.L Jorgensen, J. Pranata, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2008-2010.
- [21] J. Pranata, S.G. Wierschke, W.L Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2810-2819.
- [22] D. C. Sherrington, K. A. Taskinen, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 83-93.
- [23] C. Schmuck, W. Wienand, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4493-4499.
- [24] H.-J. Schneider, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3982-4036.
- [25] J. W. Steed, D. R. Turner, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, 1. Auflage, John Wiley & Sons, **2007**.
- [26] D. H. Williams, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 57-64.
- [27] B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, R. M. Versteegen, J. A. J. van der Rijt, E. W. Meijer, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 874-878.
- [28] P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulie-Ziakovic, L. Leibler, *Nature* **2008**, 451, 977-980.
- [29] B. Eling, BE ; C. I. Lindsay, Patentnummer WO002002046260A1, **2002**.
- [30] W. T. Smith, D. J. Luca, K. M. McGrane, Patentnummer US020030079644A1, **2003**.
- [31] N. Mougin, A. Livoreil, J. Mondet, Patentnummer WO002002098377A1, **2002**.
- [32] F. Goldoni, D. Kukulj, Patentnummer WO002002092744A1, **2002**.
- [33] J. A. Loontjens, J. F. G. A. Jansen, B. J. M. Bartholomeus Patentnummer EP1031589A1, **2000**.
- [34] T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 44-74.
- [35] R. A. Potyrailo, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 718-738.
- [36] R. Abbel, C. Grenier, M. J. Pouderoijen, J. W. Stouwdam, P. E. L. G. Leclere, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 833-843.
- [37] D. Hertel, C. D. Müller, K. Meerholz, *Chem. Unserer Zeit* **2005**, 39, 336-347.
- [38] F. Würthner, *Chem. Comm.* **2004**, 1564-1579.
- [39] F. Würthner, *Science* **2006**, 15, 1693-1694.
- [40] F. Cacialli, P. Samori, C. Silva, *Materials Today* **2004**, April, 24-32.
- [41] F. Rodler, J. Linders, T. Fenske, T. Rehm, C. Mayer, C. Schmuck, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8929-8932.

- [42] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, 1. Auflage. WILEY-VCH Verlag, **1995**.
- [43] S. Burattini, H. M. Colquhoun, J. D. Fox, D. Friedmann, B. W. Greenland, P. J. F. Harris, W. Hayes, M. E. Mackay, S. J. Rowan, *Chem. Comm.* **2009**, 6717-6719.
- [44] V. Berl, M. Schmutz, M. J. Krische, R. G. Khoury, J. M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1227-1244.
- [45] K. E. Feldman, M. J. Kade, T. F. A. de Greef, E. W. Meijer, E. J. Kramer, C. J. Hawker, *Macromolecules* **2008**, 41, 4694-4700.
- [46] L. S. Shimizu, *Polym. Int.* **2007**, 56, 444-452.
- [47] G. Armstrong, M. Buggy, *J. Mater. Sci.* **2005**, 40, 547-559.
- [48] T. Rehm, C. Schmuck, *Chem. Commun.* **2008**, 801-813.
- [49] T. Rehm, C. Schmuck, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3597-3611.
- [50] E. O. Obert, M. Bellot, L. Bouteiller, F. Andrioletti, C. Lehen-Ferrenbach, F. Boue, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15601-15605.
- [51] H. Frauenrath, E. Jahnke, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 2942-2955.
- [52] P. Jonkeijm, F. J. M. Hoebe, R. Kleppinger, J. van Herikhuyzen, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15941-15949.
- [53] U. S. Schubert, G. R. Newkome, I. Manners (Hrsg.), *Metal-Containing and Metallo-Supramolecular Polymers and Materials*, 1. Auflage, American Chemical Society, **2006**.
- [54] R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 622-629.
- [55] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3016-3050.
- [56] B. G. G. Lohmeijer, U. S. Schubert, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 1072-1078.
- [57] J. B. Beck, J. M. Ineman, S. J. Rowan, *Macromolecules* **2005**, 38, 5060-5068.
- [58] C.-C. You, R. Dobrawa, C. R. Saha-Möller, F. Würthner, *Topics in Current Chemistry: Supramolecular Dye Chemistry*, 1. Auflage, Springer Verlag, **2005**.
- [59] J.-C. Eloi, L. Chabanne, G. R. Whittell, I. Manners, *Materials Today* **2008**, April, 28-36.
- [60] R. Dobrawa, M. Lysetska, P. Ballestar, M. Grüne, F. Würthner, *Macromolecules* **2005**, 38, 1315-1325.
- [61] S. L. Craig, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2683-2685.

- [62] C. Schmuck, W. Wienand, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 452-459.
- [63] S. Schlund, C. Schmuck, B. Engels, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11115-11124.
- [64] C. Schmuck, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2397-2403.
- [65] C. Schmuck, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 709-718.
- [66] C. Schmuck, T. Rehm, K. Klein, F. Reinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1430-1431.
- [67] C. Schmuck, T. Rehm, K. Klein, F. Reinhold, *Angew. Chem.* **2007**, *1119*, 1723-1727.
- [68] C. Schmuck, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2432-2437.
- [69] C. Schmuck, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3063-3067.
- [70] C. Schmuck, T. Rehm, L. Geiger, M. Schäfer, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6162-6170.
- [71] C. Schmuck, J. Dudaczek, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3326-3330.
- [72] J. M. Pollino, L.P. Stubbs, M. Weck, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 563-567.
- [73] F. Ilhan, M. Gray, V.M. Rotello, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 2597-2601.
- [74] K. A. Aamer, G. N. Tew, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1990-1993.
- [75] K. J. Calzia, G. N. Tew, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6090-6093.
- [76] T. F. A. de Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolffs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5587-5754.
- [77] J. D. Fox, S. J. Rowan, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6823-6835.
- [78] J. H. K. K. Hirschberg, L. Brunsveld, A. Ramzi, J. A. J. M. Vekemans, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Nature* **2000**, *407*, 167-170.
- [79] C. Fouquey, J.-M. Lehn, A-M Levelut, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 254-257.
- [80] P. S. Corbin, S. C. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9710-9711.
- [81] J. L. Sessler, R. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1726-1729.
- [82] H. Zeng, R. S. Miller, R. A. Flowers II, B. Gong, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2635-2644.
- [83] G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. N. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 37-44.
- [84] S. H. M. Söntjens, R. P. Sijbesma, M. H. P. van Genderen, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7487-7493.
- [85] R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, J. H. K. K. Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe, E. W. Meijer, *Science* **1997**, *278*, 1601-1604.

- [86] D. Montarnal, P. Cordier, C. Soulie-Ziakovic, F. Tournilhac, L. Leibler, *J. Polym. Sci. A* **2008**, 7925-7936.
- [87] www.scienceticker.info/2008/02/20/selbstheilender-gummi/
- [88] S. Schmatloch, M. F. Gonzalez, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 957-961.
- [89] W. C. Yount, H. Juwarker, S. L. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15302-15303.
- [90] E. C. Constable, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 246-253.
- [91] U. S. Schubert, H. Hofmeier, G. R. Newkome, *Modern Terpyridine Chemistry*, 1. Auflage, WILEY-VCH Verlag, **2006**.
- [92] M. Albrecht, O. Osetska, R. Fröhlich, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4902-4908.
- [93] M. Albrecht, R. Fröhlich, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, 80, 797-808.
- [94] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie. Eine Einführung*, 2. Auflage, Teubner Verlag, **1992**.
- [95] J.-F. Gohy, B. G. G. Lohmeijer, U. S. Schubert, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3472-3479.
- [96] P. R. Andres, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1043-1068.
- [97] D. Knapton, S. J. Rowan, C. Weder, *Macromolecules* **2006**, 39, 651-657.
- [98] M. Burnworth, J. D. Mendez, M. Schroeter, S. J. Rowan, C. Weder, *Macromolecules* **2008**, 41, 2157-2163.
- [99] R. Dobrawa, F. Würthner, *J. Polym. Sci. A* **2005**, 4981-4995.
- [100] H. Hofmeier, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 373-399.
- [101] S. Schmatloch, U. S. Schubert, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, 37, 180-187.
- [102] H. Hofmeier, S. Schmatloch, D. Wouters, U. S. Schubert, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 2197-2203.
- [103] U. S. Schubert, O. Hien, C. Eschbaumer, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 1156-1161.
- [104] M. Chipper, M. A. R. Meier, J. M. Kranenburg, U. S. Schubert, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, 208, 679-689.
- [105] R. Dobrawa, D. G. Kurth, F. Würthner, *Polymer Preprints* **2004**, 45, 378-379.
- [106] C.-F. Chow, S. Fujii, J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5007-5010.
- [107] T. Rehm, Dissertation, IOC, Universität Würzburg **2008**.

- [108] H. Hofmeier, U. S. Schubert, *Chem Commun.* **2005**, 2423-2432.
- [109] F. Wang, J. Zhang, X. Ding, S. Dong, M. Liu, B. Zheng, S. Li, L. Wu, Y. Yu, H. W. Gibson, F. Huang, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1108-1112.
- [110] H. Hofmeier, A. El-ghayoury, A. P. H. J. Schenning, U. S. Schubert, *Chem Commun.* **2004**, 318-319.
- [111] H. Hofmeier, R. Hoogenboom, M. E. L. Wouters, U. S. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2913-2921.
- [112] M. Ikeda, Y. Tanaka, T. Hasegawa, Y. Furusho, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6806-6807.
- [113] G. Gröger, V. Stepanenko, F. Würthner, C. Schmuck, *Chem. Commun.* **2009**, 698–700.
- [114] A. Ciferri, *Macromol. Rapid. Commun.* **2002**, *23*, 511-529.
- [115] R. B. Martin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3043-3064.
- [116] M. M. J. Smulders, M. M. L. Nieuwenhuizen, T. F. A. de Greef, P. van der Schoot, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 362-367.
- [117] D. Zhao, J. S. Moore, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 3471-3491.
- [118] C.-C. Chen, E. Dormidontova, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14972-14978.
- [119] G. Ercolani, L. Mandolini, P. Mencarelli, S. Roelens, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3901-3908.
- [120] T. F. A. de Greef, G. Ercolani, G. B. W. I. Ligthart, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13755-13764.
- [121] A. Ajayaghosh, S. J. George, A. P. H. J. Schenning, *Topics in Current Chemistry: Hydrogen-Bonded Assemblies of Dyes and Extended π -Conjugated Systems*, 1. Auflage, Springer Verlag, **2005**.
- [122] M. Albrecht, O. Osetska, J. Klankermayer, R. Fröhlich, F. Gumy, J.-C. G. Bünzli, *Chem. Comm.* **2007**, 1834-183.
- [123] M. Albrecht, O. Osetska, R. Fröhlich, J.-C. G. Bünzli, A. Anebischer, F. Gumy, J. Hamacek, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14178-14179.
- [124] G. Gröger, Diplomarbeit, IOC, Universität Würzburg **2006**.
- [125] Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 524-560.
- [126] G. Morris, *Encyclopedia of Nucl. Magn. Reson.* **2002**, *9*, 35-44.

- [127] C. A. Schalley (Hrsg.), *Analytical Methods in Supramolecular Chemistry*, 1. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2007**.
- [128] C. Johnson Jr., *Progr. Nuc. Magn. Reson. Spect.* **1999**, 34, 203-256.
- [129] E. Cabrita, S. Berger, *Magn. Reson. Chem.* **2001**, 39, S142-S148.
- [130] A. Jerschow, N. Müller, *J. Magn. Reson.* **1997**, 125, 372-375.
- [131] I. Kerestesz, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10228-10229.
- [132] D. Wu, A. Chen, C. S. Johnson Jr., *J. Magn. Reson.* **1995**, Series A, 115, 260-264.
- [133] J. Wilke, H. Kryk, J. Hartmann, D. Wagner, *Theorie und Praxis der Kapillarviskosimetrie*, SCHOTT Glas, Mainz.
- [134] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, 3. Auflage, Birkhäuser Basel Verlag, **2003**.
- [135] H. Friedrich P. M. Frederik, G. de With, N. A. J. M. Sommerdijk, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8022-8031.
- [136] R. Gruehn, R. Roß, *Chem. Unserer Zeit* **1987**, 21, 194-206.
- [137] www.fz-juelich.de/ics/ics7/DE/Forschung/MethodenUndVerfahren/methodenUndVerfahren_node.html
- [138] www.elektronenmikroskop.net/transmissionselektronenmikroskop.html
- [139] http://tu-dresden.de/die_tu_dresden/fakultaeten/fakultaet_mathematik_und_naturwissenschaften/fachrichtung_physik/isp/tbg/lehre/TEM.pdf
- [140] http://lamp.tu-graz.ac.at/~nanoanal/de/sub_methoden.php?cms_id=M21
- [141] <http://www.wissenschaft-online.de/abo/lexikon/biok/8061>
- [142] P. Samori, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 551-561.
- [143] H. Hölscher, W. Allers, U. D. Schwarz, *Phys. Unserer Zeit* **2002**, 33, 178-182.
- [144] G. Kaupp, *Chem. Unserer Zeit* **1997**, 31, 129-139.
- [145] R. M. Nyffenegger, R. M. Penner, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1195-1230.
- [146] J. M. Schiener, Dissertation, MPI für Biochemie, TU München **2005**.
- [147] <http://www.ntmdt.com/spm-basics/view/effect-tip-radius-cone-angle>
- [148] J.S. Villarubia, *Surface Science* **1994**, 321, 287-300.
- [149] J. Dubochet, A.W. McDowell, *J. Microsc. (Oxford Uk)* **1981**, 124, Rp3-Rp4.

- [150] J. Dubochet, J. Lepault, R. Freeman, J.A. Berriman, J.C. Homo, *J. Microsc. (Oxford Uk)* **1982**, 128, 219-237.
- [151] J. Dubochet, J.J. Chang, R. Freeman, J. Lepault, A.W. McDowall, *Ultramicroscopy* **1982**, 10, 55-61.
- [152] C. Ruthard, Dissertation, Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften, Universität Mainz **2010**.
- [153] www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat_Fak_IV/Physikalische_Chemie/Kunz/student/Versuche/Licht.pdf
- [154] C. Ruthard, M. Maskos, U. Kolb, F. Gröhn, *Macromolecules* **2009**, 42, 830-840.
- [155] Y. Li, U.H. Yildiz, K. Müllen, F. Gröhn, *Biomacromolecules* **2009**, 10, 530-540.
- [156] D.I. Svergun, M.H.J. Koch, *Rep. Prog. Phys.* **2003**, 66, 1735-1782.
- [157] D. Kunz, T. Thurn-Albrecht, W. Burchard, *Colloid Polym. Sci.* **1983**, 261, 635-646.
- [158] www.performancechemicals.basf.com/ev-wcms-in/internet/de_DE/function/conversions:/publish/content/EV/EV5/products/ca/doc/trilon_d.pdf
- [159] A.E. Martell, R.M. Smith, *Critical Stability Constants*, Plenum Press, New York, **1974**.
- [160] E. C. Constable, E. Figgemeier, C. E. Housecroft, J. Olsson, Y. C. Zimmermann, *Dalton Trans.* **2004**, 1918-1927.
- [161] P. D. Beer, F. Szemes, P. Passaniti, M. Maestri, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3965-3975.
- [162] R. A. Dobrawa, Diplomarbeit, Abteilung Organische Chemie II, Universität Ulm **2000**.
- [163] F. Kröhnke, K.F. Gross, *Synthesis* **1959**, 92, 22-32.
- [164] W. Kaim, S. Ernst, S. Kohlmann, *Chem. Unserer Zeit* **1987**, 2, 50-58.
- [165] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6. Auflage, Thieme Verlag, **2002**.
- [166] U. Sampath, W. C. Putnam, T. A. Osiek, S. Touami, J. Xie, D. Cohen, A. Cagnolini, P. Droegge, D. Klug, C. L. Barnes, A. Modak, J. K. Bashkin, S. S. Jurisson *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2049-2058.
- [167] A. Ajayaghosh, S. J. George, A. P. H. J. Schenning, *Topics in Current Chemistry: Hydrogen-Bonded Assemblies of Dyes and Extended π -Conjugated Systems*, 1. Auflage, Springer Verlag, **2005**.
- [168] Z.-K. Chen, H. Meng, Y.-H. Lai, W. Huang, *Macromolecules* **1999**, 32, 4351-4358.

- [169] B. Wang, M.R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12-21.
- [170] T. Suzuki, O. Nagae, Y. Kato, H. Nakagawa, K. Fukuhara, N. Miyata, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11720-11726.
- [171] R. Varghese, S. J. George, A. Ajayaghosh, *Chem. Commun.* **2005**, 593-595.
- [172] V. Stepanenko, Dissertation, IOC, Universität Würzburg **2008**.
- [173] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH, 3. Auflage, Weinheim, **2003**.
- [174] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**.
- [175] Elias, H.-G. *Polymere: Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen*, Hüthig & Wepf Verlag: Zug, Heidelberg, Oxford, CT/USA **1996**.
- [176] Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 1995-1996*, 76th Edition, CRC Press: Boca Raton, New York, London, Tokio **1996**.

8.4 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

µm	Mikrometer	bas.	basisch
µmol	Mikromol	Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
2D	zweidimensional	bzw.	Beziehungsweise
3D	dreidimensional	c	Konzentration
A	Akzeptor	ca.	zirka
a.u.	atomare Einheit	CAIBE	Chlorameisensäure- isobutylester
Abb.	Abbildung	cm	Zentimeter
Abs.	Absorption	d	Tage
AFM	Rasterkraftmikroskopie	D	Donor
Alox	Aluminiumoxid	d.h.	das heisst
Äq.	Äquivalent	DC	Dünnschicht- chromatographie
ATR	abgeschwächte Totalreflexion		

DCE	Dichlorethan	HCTU	O-(1H-6-Chlorobenzo- triazol-1-yl)-1,1,3,3-tetra- methyluronium-hexafluor- phosphat
DCM	Dichlormethan		
DLS	dynamische Lichtstreuung		
DMAP	4- <i>N,N</i> -Dimethyl- aminopyridin	HEEDTA	(<i>N</i> -(2-Hydroxyethyl)- ethylendiamintriessigsäure)
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	Hpy	Harnstoffpyrimidon
DMSO	Dimethylsulfoxid	HR-MS	Hochauflösende Massenspektrometrie
DOSY	diffusionsgerichtete Spektroskopie	Hz	Hertz
EM	effektive Molarität	K	Bindungskonstante
EI	Elektronenionisation	konz.	konzentriert
ESI	Elektrospray-Ionisation	M	Molar oder Molmasse
ESI	Elektrosprayionisation	m/z	Masse pro Ladung
Et	Ethyl	MHz	Megahertz
et al.	et alera	min	Minuten
etc.	et cetera	mL	Milliliter
Fig.	figure	MLCT	Metall-Ligand-Charge- Transfer
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot- spektroskopie	mmol	Millimol
g	Gramm	MSOA	Multistage Open Association Model
Gua	Guanidin	nm	Nanometer
h	Stunde	NMM	<i>N</i> -Methylmorpholin
HATU	O-(7-Azabenzotriazol-1-yl)- 1,1,3,3-tetramethyl- uronium-hexafluorphosphat Methanaminium	NMR	Kernresonanzspektroskopie
		nN	Nanonewton
		Nr.	Nummer

OLED	Organische Leuchtdiode	TEM	Transmissionselektronen- mikroskopie
p	para		
p.a.	pro Jahr	TFA	Trifluoressigsäure
ppm	Teile pro Millionen	U/min	Umdrehung pro Minute
PyBOP	1-Benzotriazolyl- oxytripyrrolidino- phosphoniumhexa- fluorophosphat	UV	Ultraviolett
		Vis	sichtbar
		verd.	verdünnt
quant.	quantitativ	w	schwach
R	Allgemeiner Rest	s	stark
r_H	hydrodynamischer Radius	m	mittel
ROESY	rotating frame Overhauser Effect	WW	Wechselwirkung
		z.B.	zum Beispiel
RP	reversed Phase	δ	chemische Verschiebung
RT	Raumtemperatur	η	Viskosität
SANS	Kleinwinkelneutronen- streuung	rel.	relativ
SiO ₂	Silicagel	λ	Wellenlänge
Smp.	Schmelzpunkt	μL	Mikroliter
Tab.	Tabelle		

8.5 PUBLIKATIONSLISTE

Veröffentlichungen

Gerd Gröger, Walter Meyer-Zaika, Christoph Böttcher, Franziska Gröhn, Christian Ruthard, Carsten Schmuck, „*Switchable supramolecular polymers from the self-assembly of a small monomer with two orthogonal binding interactions*“, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8961-8971.

Gerd Gröger, Vladimir Stepanenko, Frank Würthner, Carsten Schmuck, „*Step-wise self-assembly of a small molecule with two orthogonal binding interactions leads to single stranded linear polymers in DMSO*“, *Chem. Commun.* **2009**, 698–700.

Posterbeiträge

5th International Symposium Supramolecular Systems in Chemistry and Biology: „*From self-complementary monomers to linear and net-like supramolecular polymers*“, Kiev, Ukraine, **2009**.

11th JCF-Frühjahrssymposium: „*Self assembly of small bifunctional molecules lead to linear and net-like polymers*“, Essen, Deutschland, **2009**.

International Summer School for Supramolecular Systems in Chemistry and Biology: „*Supramolecular Polymers from a Self-Complementary Monomer using Ion Pairing and Metal-Ligand Interactions*“, Tuapse, Russland, **2008**.

10th JCF-Frühjahrssymposium: „*Supramolecular Polymers from a Self-Complementary Monomer using Ion Pairing and Metal-Ligand Interactions*“, Rostock, Deutschland, **2008**.

Wissenschaftsforum der GDCH: „*Supramolecular Polymers: Advanced Smart Materials based on Metal-Ligand and Ionic Interactions*“, Ulm, Deutschland, **2007**.

1st EuCheMS European Chemistry Congress: „*Supramolecular Polymers: Advanced Smart Materials based on Metal-Ligand and Ionic Interactions*“, Budapest, Ungarn, **2006**.

Öffentliche Vorträge

Neujahrscolloquium der GDCH: „*Supramolekulare Polymere mit orthogonalen Bindungsstellen*“, Essen, Deutschland, **2009**.

International Summer School for Supramolecular Systems in Chemistry and Biology: „*Supramolecular Polymers from a Self-Complementary Monomer using Ion Pairing and Metal-Ligand Interactions*“, Tuapse, Russland, **2008**.

8.6 LEBENSLAUF

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

